UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE GLEICHGEWICHTSAUSBILDUNG AN γ-BRAUNSTEIN IN ABHÄNGIGKEIT VON DER ZUSAMMENSETZUNG DES ELEKTROLYTEN

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Nils Jaeger

aus Breslau

1968

Druck:

ERNST-REUTER-GESELLSCHAFT
der Förderer und Freunde der Freien Universität Berlin e.V.

DISSERTATIONS-DRUCKSTELLE

1 Berlin 33, Garystr. 45

UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE GLEICHGEWICHTSAUSBILDUNG AN γ-BRAUNSTEIN IN ABHÄNGIGKEIT VON DER ZUSAMMENSETZUNG DES ELEKTROLYTEN

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Nils Jaeger

aus Breslau

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 21. Februar 1968.

Tag der Promotion: 10. JUNI 1968

1. Gutachter: Prof. Dr. K. J. Vetter

2. Gutachter: Prof. Dr. I. N. Stranski

Diese Arbeit wurde im Institut für physikalische Chemie der Freien Universität Berlin unter der wissenschaftlichen Anleitung von Herrn Prof. Dr. K. J. Vetter ausgeführt.
Für den Themenvorschlag, für seine ständige Bereitschaft zu klärenden Diskussionen, die den Fortgang der Arbeit sehr gefördert haben, und für die Bereitstellung des Arbeitsplatzes und der nötigen Mittel danke ich Herrn Prof. Vetter herzlich.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552710_0055

Inhaltsübersicht

1.	Einleitung	1
2.	Thermodynamische Ableitung des Potentials einer Oxidelektrode auf einem Fremdmetall im Gleichgewicht mit dem Elektrolyten	3
3.	Die Durchführung der Messungen	14
3.1	Die Meßapparatur	14
3.2	Die Herstellung der γ-Mangandioxidelektroden	16
3.3	Der Elektrolyt	17
3.3.1	Das System γ- Mangandioxid/$Mn^{2+}aq$, $H^{+}aq$	17
3.3.2	Das System γ- Mangandioxid/$MnO_4^{-}aq$, $H^{+}aq$	17
3.4	pH- und Potentialmessung	18
3.5	Die Bestimmung des Oxydationsgrades des γ - Mangandioxids	19
3.5.1	Das Analysenverfahren	19
3.5.2	Die Berechnung des Oxydationsgrades n aus den Analysendaten	21
3.5.3	Fehlerbetrachtung	21
4.	Die Ergebnisse der Messungen und ihre Auswertung	22
4.1	Die Einstellung der Gleichgewichtsoxide	22
4.2	Die Ergebnisse der Bestimmung des Gleichgewichtsoxydationsgrades in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Elektrolyten	26
4.2.1	pH-Bereich 3,6 - 6,9 (Acetatpuffer) und 7,5 - 8,2 (Boratpuffer)	26
4.2.2	Die Abhängigkeit des Oxidelektrodenpotentials von dem pH-Wert im pH-Bereich 3,6 - 6,9 und 7,5 - 8,2	33
4.2.3	Die Abhängigkeit des Oxidelektrodenpotentials von der Mn^{2+}-Konzentration im pH-Bereich 3,6 - 6,9 und 7,5 - 8,2	36
4.3	Die Untersuchung des Systems γ- Mangandioxid/$MnO_4^{-}aq$, $H^{+}aq$	37

4.4 Die Ergebnisse der Messungen am γ - Mangandioxid im stark sauren Gebiet 40

4.5 Die Untersuchung der zur Einstellung eines Gleichgewichtsoxids führenden Diffusion im γ - Mangandioxid 48

4.6 Diskussion eines Löslichkeitsproduktes $P_2(n)$ 52

4.7 Berechnung und Darstellung der freien Reaktionsenthalpie $\Delta G(n)$ als Funktion des Oxydationsgrades n 54

5. Zusammenfassung 59

6. Literaturverzeichnis 64

1. Einleitung

In einer allgemeinen Theorie behandelte K.J.Vetter (1) die Thermodynamik der Potentiale von Oxidelektroden elektronen- oder ionenleitender Metalloxide MeO_n auf dem eigenen Metall oder auf Fremdmetallen. Dabei wurde die Abhängigkeit des Potentials vom Oxydationsgrad n und von der Zusammensetzung des Elektrolyten betrachtet und verschiedene mögliche kinetische Hemmungen bei der Einstellung des Gleichgewichts an der Phasengrenze Oxid - Elektrolyt diskutiert.
Am Beispiel des γ- Mangandioxids der allgemeinen Zusammensetzung $MnO_n \cdot m\ H_2O$ konnten Vetter und Jaeger (2) die Ergebnisse der Theorie für den Fall eines mit dem Elektrolyten im Gleichgewicht befindlichen elektronenleitenden Oxids mit kontinuierlich veränderlichem Oxydationsgrad n auf einem Fremdmetall (Platin) experimentell bestätigen. Der Elektrolyt mit definiertem pH-Wert enthielt Ionen des oxidbildenden Metalls.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit sollte es sein, die Kenntnis des Verhaltens der γ - Mangandioxidelektrode im Sinne der Theorie von Vetter zu vertiefen. Die Abhängigkeit des Potentials und des Oxydationsgrades n des Oxids von der Zusammensetzung des Elektrolyten sollte im stark und schwach sauren und im schwach und stark alkalischen Gebiet untersucht werden. Dabei sollte insbesondere geprüft werden, ob an der Phasengrenze Oxid - Elektrolyt Gleichgewichte auch für andere als zweiwertige Manganionen eingestellt sind. Der Zusammenhang zwischen der Abhängigkeit des Elektrodenpotentials vom pH-Wert bei konstanter Manganionenaktivität, bzw. von der Manganionenaktivität bei konstantem pH-Wert und dem durch den Elektrolyten vorgegebenen Oxydationsgrad des Oxids sollte genauer untersucht werden. Die sich in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Elektrolyten einstellenden Oxide mußten als Gleichgewichtsoxide

charakterisiert werden. Die Änderung des Oxydationsgrades eines Nichtgleichgewichtsoxids im Verlaufe der Gleichgewichtseinstellung erfolgt durch Diffusion von Wasserstoffionen und Elektronen. Dieser Vorgang sollte durch die Angabe eines Diffusionskoeffizienten näher beschrieben werden.

2. Thermodynamische Ableitung des Potentials einer Oxidelektrode auf einem Fremdmetall im Gleichgewicht mit dem Elektrolyten

Zunächst sollen die Ableitungen von K.J.Vetter (1) für den Fall eines elektronenleitenden, nichtstöchiometrischen Oxids mit kontinuierlich variablem Oxydationsgrad auf einem Fremdmetall ausführlich dargestellt werden. Die Ergebnisse werden dann auf den speziellen Fall des γ-Mangandioxids übertragen und mit früheren theoretischen Deutungsversuchen des Elektrodenpotentials verglichen.

Die verschiedenen Möglichkeiten der Potentialausbildung an der Phasengrenze Oxid/Elektrolyt können anhand des Phasenschemas Abb.1 diskutiert werden.

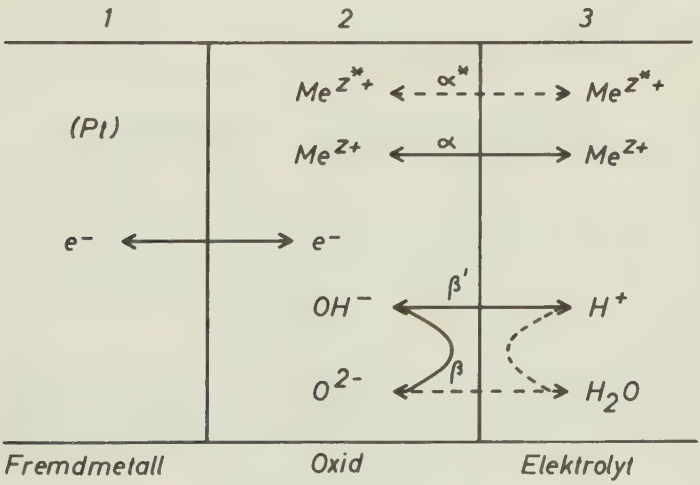

Abb. 1 Phasenschema einer Oxidelektrode auf einem Fremdmetall (z.B. Platin)

Zuerst soll die Potentialausbildung allein durch die Einstellung des Sauerstoffionen-Gleichgewichts β(2,3)

$$O^{2-}(\text{Oxid}) + 2\ H^{+}aq \rightleftharpoons H_2O \cdot aq \qquad 1$$

bzw. β'(2,3)

$$O^{2-}(\text{Oxid}) + H^{+}aq \rightleftharpoons OH^{-}(\text{Oxid}) \qquad 1a$$

erfolgen. Beide Reaktionen ergeben die gleiche Potentialdifferenz. Unter der Voraussetzung eines eingestellten elektronischen Gleichgewichtes an der Phasengrenze Oxid/Fremdmetall und ausreichender Elektronenleitfähigkeit des Oxids, bildet sich an der Phasengrenze Oxid/Elektrolyt dann eine Gleichgewichtspotentialdifferenz aus, wenn die Korrosionsreaktion α(2,3)

$$Me^{z+}(\text{Oxid}) \longrightarrow Me^{z+}aq \qquad 2$$

entweder vollständig gehemmt ist, oder mit einer Korrosionsstromdichte abläuft, die so klein gegen die Austauschstromdichte der Reaktion β(2,3) ist, daß die Einstellung des reversiblen Oxidpotentials nur unmerklich gestört wird. Zu Korrosionsreaktionen der Art α(2,3) besteht thermodynamisch so lange Veranlassung, wie im Elektrolyten keine Sättigung an Oxid erreicht ist.

Innerhalb des Existenzbereiches einer homogenen Oxidphase mit variablem Oxydationsgrad bewirkt eine anodische Elektrizitätsmenge von 2F Coulomb die reversible Elektrodenreaktion

$$\nu\ MeO_n + H_2O \longrightarrow \nu MeO_{n+\frac{1}{\nu}} + 2H^{+} + 2e^{-} \qquad \left(\tfrac{1}{\nu} \ll n\right) \qquad 3$$

Gegen die Wasserstoffelektrode in gleicher Lösung geschaltet, ergibt sich die reversible Zellreaktion

$$\nu MeO_n + H_2O \longrightarrow \nu MeO_{n+\frac{1}{\nu}} + H_2 \qquad 4$$

mit der freien Reaktionsenthalpie ΔG, die sich aus den freien Reaktionsenthalpien $\Delta G(n)$ und $\Delta G(n+\frac{1}{\nu})$ der Reaktionen $Me + nH_2O \rightarrow MeO_n + nH_2$ und $Me + (n+\frac{1}{\nu})H_2O \rightarrow MeO_{n+\frac{1}{\nu}} + (n+\frac{1}{\nu})H_2$ für die Bildung eines Moles MeO_n bzw. $MeO_{n+\frac{1}{\nu}}$ berechnen läßt:

$$\Delta G = \nu\left[\Delta G(n+\tfrac{1}{\nu}) - \Delta G(n)\right]$$

$$= \frac{\Delta G(n+\frac{1}{\nu}) - \Delta G(n)}{\frac{1}{\nu}} \qquad 5$$

Gleichung 5 bedeutet für den Übergang zu sehr großen Oxidmengen ($\nu \rightarrow \infty$) die Definition des Differentialquotienten

$$\lim_{\nu\to\infty} \Delta G = \lim_{\Delta n\to 0} \Delta G = \frac{d\Delta G(n)}{dn} \qquad 6$$

Für die Zellspannung ergibt sich daraus

$$\varepsilon_o = \frac{1}{2F}\frac{d\Delta G(n)}{dn} \qquad 7$$

und für das Elektrodenpotential ε_h gegen die Normalwasserstoffelektrode

$$\varepsilon_h = \frac{1}{2F}\frac{d\Delta G(n)}{dn} + \frac{RT}{F}\ln a_{H^+} \qquad 8$$

Im zweiten Fall sei die Einstellung des Sauerstoffionengleichgewichtes $\beta(2,3)$ bzw. $\beta'(2,3)$ ausreichend gehemmt. Für die Ausbildung der Potentialdifferenz an der Phasengrenze Oxid/Elektrolyt soll jetzt allein die Einstellung des Metallionengleichgewichtes $\alpha(2,3)$ der z-wertigen Me-

tallionen maßgebend sein. Alle anderen möglichen Metallionengleichgewichte $\alpha^*(2,3)$ bzw. die Redoxgleichgewichte z/z^* müssen entweder genügend gehemmt oder ebenfalls vollständig eingestellt sein. Eine anodische Elektrizitätsmenge von zF Coulomb bewirkt hier die reversible Elektrodenreaktion

$$(\nu + 1)MeO_n \longrightarrow \nu MeO_{n+\frac{n}{\nu}} + Me^{z+}aq + ze^- \quad (\tfrac{n}{\nu} \ll n) \qquad 9$$

Als reversible Zellreaktion ergibt sich nach Schaltung gegen die Normalwasserstoffelektrode

$$(\nu+1)MeO_n + zH^+(a=1) \longrightarrow \nu MeO_{n+\frac{n}{\nu}} + Me^{z+}aq + \tfrac{z}{2}H_2\ (1\ atm) \qquad 10$$

deren freie Reaktionsenthalpie ΔG sich wie folgt zusammensetzt

$$\Delta G = \nu\Delta G(n+\tfrac{n}{\nu}) - (\nu+1)\Delta G(n) + \Delta G_{Me}$$

$$\Delta G = \nu\left[\Delta G(n+\tfrac{n}{\nu}) - \Delta G(n)\right] - \Delta G(n) + \Delta G_{Me} \qquad 11$$

Hierin wird für $\nu \to \infty$

$$\lim_{\nu\to\infty} \nu\left[\Delta G(n+\tfrac{n}{\nu}) - \Delta G(n)\right] = \lim_{\nu\to\infty} n\frac{\Delta G(n+\frac{n}{\nu}) - \Delta G(n)}{\frac{n}{\nu}}$$

$$= n\frac{d\Delta G(n)}{dn} \qquad 12$$

ΔG_{Me} ist die freie Reaktionsenthalpie der zwischen einer aktiven Me/Me^{z+} - Elektrode und der Wasserstoffelektrode ablaufenden Reaktion

$$Me + zH^+(a=1) \longrightarrow Me^{z+}aq + \tfrac{z}{2}H_2\ (1\ atm) \qquad 13$$

$$\Delta G_{Me} = zF\varepsilon_{Me} \quad \text{mit } \varepsilon_{Me} = \varepsilon_{o,Me} + \frac{RT}{zF}\ln a_{Me^{z+}}$$

ε_{Me} ist das Potential des aktiven Metalls in der Lösung seiner z-wertigen Ionen.
Für das Potential der Oxidelektrode ergibt sich

$$\varepsilon_h = \varepsilon_{Me} + \frac{n}{zF}\frac{d\Delta G(n)}{dn} - \frac{1}{zF}\Delta G(n) \qquad 14$$

für jede vorkommende Metallionenwertigkeit z.
Sind das Metallionengleichgewicht $\alpha(2,3)$ und das Sauerstoffionengleichgewicht $\beta(2,3)$ nebeneinander eingestellt, so folgt aus jedem der Gleichgewichte das gleiche Elektrodenpotential ε_h. Durch Gleichsetzung der Gleichungen 8 und 14 erhält man die Bestimmungsgleichung für den Gleichgewichtsoxydationsgrad n

$$\frac{1}{2F}\frac{d\Delta G(n)}{dn} + \varepsilon_H = \varepsilon_{Me} + \frac{n}{zF}\frac{d\Delta G(n)}{dn} - \frac{1}{zF}\Delta G(n) \qquad 15$$

$$(n-\frac{z}{2})\frac{d\Delta G(n)}{dn} = \Delta G(n) + (\varepsilon_H - \varepsilon_{Me})zF \qquad 16$$

mit $\varepsilon_H = \frac{RT}{F}\ln a_{H^+}$, dem Potential der Wasserstoffelektrode und ε_{Me}, dem Potential der Me/Me^{z+} - Elektrode im verwendeten Elektrolyten (gegen die Normalwasserstoffelektrode).
Die Einstellung eines vollständigen Gleichgewichtes zwischen dem Oxid und dem Elektrolyten (Löslichkeitsgleichgewicht) verlangt auch die Einstellung der Metallionengleichgewichte $\alpha^*(2,3)$ für alle im Elektrolyten existenzfähigen Metallionen der Wertigkeit $z^* \neq z$. Ihre Konzentrationen werden durch die Reaktion $\alpha^*(2,3)$ bzw. durch das Redoxgleichgewicht

$$Me^{z+} \rightleftharpoons Me^{z^*+} + (z^*-z)e^- \qquad 17$$

festgelegt.
Nach Gleichung 16 ist der Oxydationsgrad des Oxids durch den pH-Wert und die Me^{z+}-Ionenaktivität des Elektrolyten eindeutig bestimmt. Bei der Einstellung des Löslichkeitsgleichgewichtes wird das Auftreten z^*-wertiger Metallionen

im Elektrolyten zu erwarten sein, deren Aktivitäten aus dem Redoxpotential

$$\varepsilon = \varepsilon_{o,z/z^*+} \frac{RT}{(z^*-z)F} \ln \frac{a_{z^*}}{a_z} \qquad 18$$

das dem Elektrodenpotential ε_h gleichgesetzt wird, berechnet werden kann. Unter Umständen ist der Gleichgewichtswert der Konzentrationen z^*-wertiger Metallionen so klein, daß sich der Elektrolyt schon nach geringfügigsten Umsätzen an der Elektrodenoberfläche sättigt und die Einstellung dieser Gleichgewichte keine zusätzliche Komplikation bedeutet.

Die Gleichungen 8, 14, 16 sollen nun für den speziellen Fall des γ-Mangandioxids unter der Annahme verschiedener möglicher Manganionengleichgewichte noch einmal angegeben werden.
Die Möglichkeit, γ-Mangandioxid zur Prüfung der oben dargestellten Theorie einer speziellen Oxidelektrode (nichtstöchiometrisches Oxid mit variablem Oxydationsgrad auf einem Fremdmetall) heranzuziehen, konnte von Vetter und Jaeger (2) bereits bestätigt werden.
γ-Mangandioxid besitzt eine oft stark fehlgeordnete Ramsdellit-Struktur (3). Ramsdellit ist eine orthorhombisch kristallisierende Modifikation des Braunsteins, die u.a. durch anodische Oxydation von Mn-II-salzlösungen dargestellt werden kann (4-8). Der Oxydationsgrad kann in homogener Phase in weiten Grenzen variiert werden ($1{,}5 < n < 2$) (6,9 - 14), wobei mit abnehmendem Oxydationsgrad zunächst lediglich eine Gitteraufweitung beobachtet wird, die auf eine Vergrößerung der Ionenradien beim Übergang von Mn^{4+} - in Mn^{3+} - bzw. Mn^{2+} - Ionen und von O^{2-} - in OH^- - Ionen zurückzuführen ist (6, 9, 13, 15). Leitfähigkeitsmessungen (16 - 19) und die Ermittlung eines negativen Hall-Koeffizienten für Pyrolusit (β-MnO_2), (20, 21), R_H = -o,15 cm^3/As, lassen auf ausreichende elektronische Leitfähigkeit und damit auf die Einstellung eines elektronischen Gleichgewichtes vom Metall bis zur Phasengrenze Oxid/Elektrolyt schließen.

Im Falle des allein eingestellten Sauerstoffionengleichgewichtes $\beta(2,3)$ bzw. $\beta'(2,3)$ gilt Gleichung 8 unverändert

weiter. Sie ergibt für einen konstanten Oxydationsgrad n eine Potentialabhängigkeit von 58 mV/pH (20°C).

Ist ein Manganionengleichgewicht $\alpha(2,3)$ an der Phasengrenze Oxid/Elektrolyt eingestellt, so wird die Wertigkeit der am Gleichgewicht beteiligten Ionen im allgemeinen nicht gleich der mittleren Wertigkeit 2n des Oxids sein. Für Mn^{2+}-Ionen lautet Gleichung 14:

$$\varepsilon_h = \frac{n}{2F}\frac{d\Delta G(n)}{dn} - \frac{1}{2F}\Delta G(n) + \varepsilon_{o,Mn^{2+}} + \frac{RT}{2F}\ln a_{Mn^{2+}} \qquad 19$$

$\varepsilon_{o,Mn^{2+}}$ ist das Normalpotential einer aktiven Mn/Mn^{2+} - Elektrode. Für 3-wertige Manganionen erhält man

$$\varepsilon_h = \frac{n}{3F}\frac{d\Delta G(n)}{dn} - \frac{1}{3F}\Delta G(n) + \varepsilon_{o,Mn^{3+}} + \frac{RT}{3F}\ln a_{Mn^{3+}} \qquad 20$$

Gleichung 14 läßt sich auch für den Fall eines mit komplizierteren Manganionen eingestellten Gleichgewichtes verwenden. Für Permanganationen MnO_4^- (z=7) ergibt sich:

$$\varepsilon_h = \frac{n}{7F}\frac{d\Delta G(n)}{dn} - \frac{1}{7F}\Delta G(n) + \varepsilon_{o,MnO_4^-} + \frac{RT}{7F}\ln a_{MnO_4^-} + \frac{8RT}{7F}\ln a_{H^+} \qquad 21$$

Hier ist ε_{o,MnO_4^-} das Normalpotential einer aktiven Mn/MnO_4^- - Elektrode, für deren Potential sich aufgrund der Elektrodenreaktion

$$Mn + 4H_2O \rightleftharpoons MnO_4^- + 8H^+ + 7e^- \qquad 22$$

$$\varepsilon_h = \varepsilon_{o,MnO_4^-} + \frac{RT}{7F}\ln a_{MnO_4^-} + \frac{8RT}{7F}\ln a_{H^+}$$

ergibt. Es ist nicht erforderlich, daß sich das Potential des aktiven Mangans tatsächlich einstellt und messen läßt. ε_{o,MnO_4^-} kann durch Kombination anderer Reaktionen ermittelt werden.

Die Abhängigkeit des Elektrodenpotentials der γ- Mangandioxidelektrode vom pH-Wert und der Aktivität der am Gleichgewicht beteiligten Mn^{z+} - Ionen lassen sich in Form von partiellen Differentialquotienten angeben. Aus Gleichung 8 erhält man für konstante Mn^{z+} - Ionenaktivität:

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \ln a_{H^+}}\right)_{a_{Mn^{z+}}} = \frac{1}{2F} \frac{\partial^2 \Delta G(n)}{\partial n^2} \frac{\partial n}{\partial \ln a_{H^+}} + \frac{RT}{F} \qquad 23$$

und entsprechend aus Gleichung 14 für konstanten pH-Wert:

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \ln a_{Mn^{z+}}}\right)_{a_{H^+}} = \frac{n}{zF} \frac{\partial^2 \Delta G(n)}{\partial n^2} \frac{\partial n}{\partial \ln a_{Mn^{z+}}} + \frac{RT}{zF} \qquad 24$$

Der Oxydationsgrad n ist dabei noch als Funktion von a_{H^+} bzw. $a_{Mn^{z+}}$ anzusehen, wie aus der Gleichgewichtsbedingung 16 folgt. Aus der Gleichgewichtsbedingung 16 erhält man durch Differentiation nach $\ln a_{H^+}$ bzw. $\ln a_{Mn^{z+}}$:

$$\left(n-\frac{z}{2}\right) \frac{\partial^2 \Delta G(n)}{\partial n^2} \frac{\partial n}{\partial \ln a_{H^+}} = zRT \qquad 25$$

$$\left(n-\frac{z}{2}\right) \frac{\partial^2 \Delta G(n)}{\partial n^2} \frac{\partial n}{\partial \ln a_{Mn^{z+}}} = -RT \qquad 26$$

Nach Einsetzen von 25 in 23 und von 26 in 24 erhält man für die Konzentrationsabhängigkeit des Elektrodenpotentials:

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \ln a_{H^+}}\right)_{a_{Mn^{z+}}} = \frac{2n}{2n-z} \frac{RT}{F} \qquad \text{und} \qquad 27$$

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \ln a_{Mn^{z+}}}\right)_{a_{H+}} = -\frac{1}{2n-z} \frac{RT}{F} \qquad 28$$

Die Beziehungen 27 und 28 ergeben sich auch aus der Elektrodenreaktion

$$Mn^{z+} + (m+n)H_2O \rightleftharpoons MnO_n \cdot mH_2O + 2nH^+ + (2n-z)e^- \qquad 29$$

wenn n der durch einen vorgegebenen Elektrolyten (a_{H^+}, $a_{Mn^{z+}}$) eindeutig festgelegte Gleichgewichtsoxydationsgrad ist. Für einen differentiell kleinen Konzentrationsbereich da_{H^+} bzw. $da_{Mn^{z+}}$ gilt dann eine der Elektrodenreaktion 29 entsprechende Nernstsche Gleichung, aus der die partiellen Differentialquotienten 27 und 28 unmittelbar abgelesen werden können:

$$\varepsilon = \varepsilon_{o,n} + \frac{2n}{2n-z}\frac{RT}{F} \ln a_{H^+} - \frac{1}{2n-z} \ln a_{Mn^{z+}} \qquad 30$$

Für zweiwertige Manganionen (z=2) und einen Oxydationsgrad n=2 geht Gleichung 30 in die allgemein für die Mangandioxidelektrode angegebene Nernstsche Gleichung über:

$$\varepsilon = \varepsilon_{o,n=2} + 2\frac{RT}{F}\ln a_{H^+} - \frac{1}{2}\frac{RT}{F}\ln a_{Mn^{2+}} \qquad 31$$

der die Elektrodenreaktion

$$Mn^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \qquad 32$$

zugrundegelegt wird. An dieser Stelle muß auf die Problematik der Verwendung von Gleichung 31 zur Ermittlung von thermodynamischen Größen hingewiesen werden. Voraussetzung für die Aufstellung einer Nernstschen Gleichung ist der reversible Ablauf der zugrundegelegten Elektrodenreaktion. Die Reaktionen 1 und 2 werden aber im allgemeinen nur irreversibel ablaufen können, da der erforderliche Durchtritt der beiden Ionenarten O^{2-} und Mn^{z+} durch die Doppelschicht an der Oxidelektrode in der Regel nur bei zwei verschiedenen Potentialdifferenzen und damit Elektrodenpotentialen ablaufen kann. Die vom pH-Wert bzw. von der Mn^{z+} - Ionen - Aktivität im Elektrolyten abhängenden Gleichgewichtspotentialdifferenzen für den Durchtritt der beiden Ionenarten werden nur für ganz bestimmte Kombinationen der Aktivitäten im Elektrolyten den gleichen Wert ergeben. Der Zusammenhang zwischen dem pH-Wert und der Manganionenaktivität ist von der Art eines Löslichkeitsproduktes

$$P_z = a_{Mn^{z+}} \cdot a^z_{OH^-} \text{ , bzw.}$$

$$P'_z = a_{Mn^{z+}} / a^z_{H^+} \text{ ,}$$

d.h. die Aktivitäten sind nicht unabhängig voneinander wählbar, und das Verhältnis P_z ist durch einen vorgegebenen Oxydationsgrad n eindeutig festgelegt. Das durch den gegebenen Oxydationsgrad festgelegte Verhältnis der Aktivitäten in der Lösung erhält man aus Gleichung 16, in der die Potentialdifferenz

$$\varepsilon_H - \varepsilon_{Mn} = \frac{RT}{zF} \ln a^z_{H^+} - \frac{RT}{zF} \ln a_{Mn^{z+}} - \varepsilon_{o,Mn^{z+}} \qquad 33$$

in diesem Fall konstant ist. Nach Umformung von Gleichung 16 erhält man:

$$\ln \frac{a_{Mn^{z+}}}{a^z_{H^+}} = \frac{1}{RT}\left[\Delta G(n) - (n-\frac{z}{2}) \frac{d\Delta G(n)}{dn} - zF\varepsilon_{o,Mn^{z+}}\right] \qquad 34$$

Unter Verwendung des Dissoziationsproduktes des Wassers $P_{(H_2O)}$ ergibt sich für das Löslichkeitsprodukt des Oxids $MnO^z_n \cdot mH_2O$

$$P_z(n) = a_{Mn^{z+}} \cdot a^z_{OH^-} =$$

$$= P^z_{H_2O} \cdot \exp\left\{\frac{1}{RT}\left[\Delta G(n) - (n-\frac{z}{2}) \frac{d\Delta G(n)}{dn} - zF\varepsilon_{o,Mn^{z+}}\right]\right\} \qquad 35$$

Unter $P_z(n)$ ist nun nicht mehr allein das Löslichkeitsprodukt eines stöchiometrisch zusammengesetzten Oxids zu verstehen, das sich mit gleicher Wertigkeit im Elektrolyten löst (Gleichung 35 für z=2n). Vielmehr muß $P_z(n)$ allgemeiner als Löslichkeitsprodukt eines Oxids der mittleren Wertigkeit $2n \neq z$ bezüglich einer im Elektrolyten gelösten und mit dem Oxid im Gleichgewicht stehenden Metallionenart der Wertigkeit z verstanden werden.

Für das Manganoxid $MnO_n \cdot mH_2O$ läßt sich so ein Löslichkeits-

produkt für die zweiwertigen Manganionen angeben:

$$P_2(n) = a_{Mn^{2+}} \cdot a^2_{OH^-} = f(n) \qquad 36$$

Entsprechend ergibt sich für 3-wertige Manganionen:

$$P_3(n) = a_{Mn^{3+}} \cdot a^3_{OH^-} = g(n) \qquad 37$$

3. Die Durchführung der Messungen

3.1 Die Meßapparatur

Abb.2 zeigt die für die Messungen verwendete Apparatur.

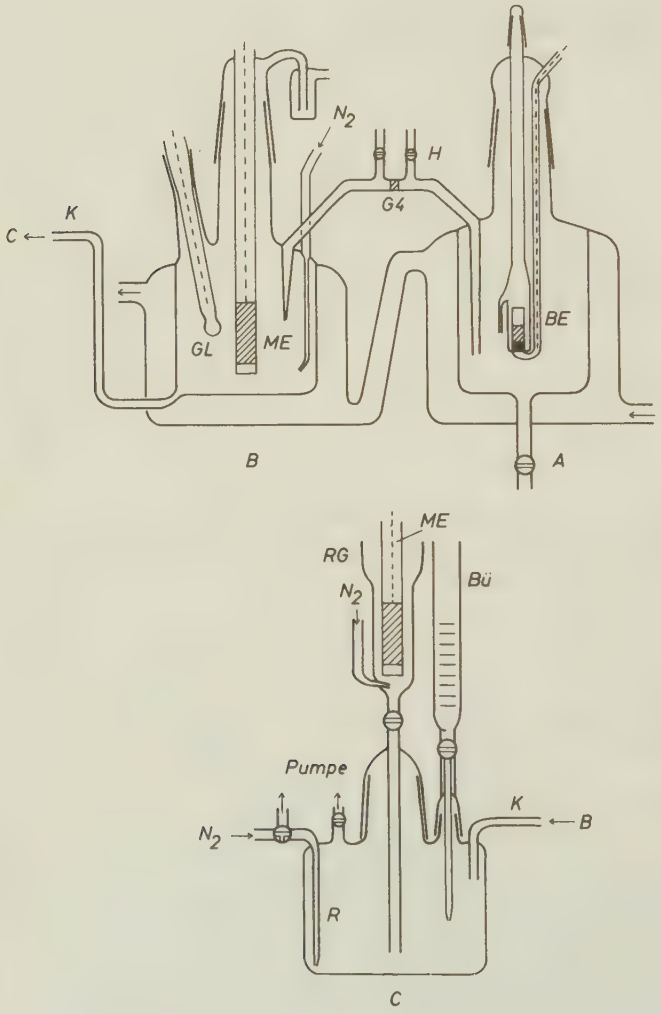

Abb.2 Die Meßapparatur

Gefäß A enthielt die Bezugselektrode BE für die pH-Messung und für die Messung des Potentials der Oxidelektrode. Gefäß B mit einem Volumen von ca. 250ml diente zur Aufnahme von 2 Meßelektroden ME und der Glaselektrode Gl und enthielt eine Zuleitung für Stickstoff. Der Boden dieses Gefäßes war etwas geneigt. Die Meßelektroden bestanden aus einem auf ein Glasrohr gezogenen Zylinder aus Platinblech mit einer Oberfläche von 9 cm^2. Beide Gefäße waren durch einen Heber H, in den eine G4-Fritte eingeschmolzen war, miteinander verbunden und wurden jeweils mit dem gleichen Elektrolyten gefüllt.

Als Bezugselektrode zur Messung des Oxidelektrodenpotentials wurde in perchlorathaltigen Lösungen eine Hg_2SO_4 ($1nH_2SO_4$)-Elektrode, in allen anderen Elektrolyten eine gesättigte Kalomelelektrode verwendet.

Durch einen Wassermantel wurde die Temperatur der Zelle mittels eines Haake-Ultrathermostaten auf mindestens $\pm$ o,1° C konstant gehalten.

Über die Kapillare K war die Meßzelle mit dem Analysengefäß C verbunden. Uber K konnte der Elektrolyt aus B abgesaugt und wenn nötig in C analysiert werden. Das Analysengefäß C diente zur Ausführung der potentiometrischen Titrationen. Durch das Absaugrohr R konnte bei Bedarf N_2 eingeleitet werden.

Zur Reduktion des auf der Meßelektrode abgeschiedenen Oxids wurde die Meßelektrode ME in das mit einer Stickstoffzuleitung versehene Reduktionsgefäß RG eingesetzt. RG enthielt die zur Reduktion verwendete Fe-II-salzlösung. Die Lösung wurde nach beendeter Reduktion in das Analysengefäß C abgelassen und dort potentiometrisch titriert (Bürette Bü mit Teflonhahn). Anstelle von RG wurden dann Indikatorelektrode (Pt-Blech) und Bezugselektrode (Kalomel- bzw. Quecksilbersulfatelektrode) eingesetzt.

Die Gefäße B und C waren mit Magnetrührern ausgestattet, die für eine ausreichende Bewegung des Elektrolyten sorgten.

3.2 Die Herstellung der γ- Mangandioxidelektroden

Die γ- Mangandioxidelektroden wurden durch anodische Oxydation schwefelsaurer Mangan-II-sulfatlösungen hergestellt. Der Braunstein wurde auf den mit Chromschwefelsäure gereinigten Platinelektroden mit einer Stromdichte von $i=0,22\ mA/cm^2$ bei 20° C aus 0,1 m $MnSO_4$-Lösungen (pH≃2) unter Rühren des Elektrolyten abgeschieden. Der so dargestellte Braunstein konnte röntgenographisch als schlecht kristallisiertes γ - Mangandioxid identifiziert werden (22). Die Elektrolysezelle enthielt 4 in gleichmäßigen Abständen um die Meßelektrode und parallel zu deren Längsachse angeordnete Pt-Drähte als Kathode. Unter diesen Bedingungen konnten gut haftende Oxidschichten erzeugt werden. Für die Schichtdicken der abgeschiedenen und analytisch erfaßten Braunsteinmengen (0,3 - 3 Coulomb = 0,13 - 1,3 mg) ergeben sich unter Verwendung der von Neumann und Fink (6) für unter ähnlichen Bedingungen dargestellten Braunstein angegebenen Dichte ($\rho_\gamma = 2,9\ g/cm^3$) Werte zwischen 0,05 und 0,5 µ.

Der Vergleich der aufgewandten Strommenge mit dem analytisch ermittelten Oxydationswert des abgeschiedenen Braunsteins ergab eine Stromausbeute von annähernd 100%. Eine Sauerstoffabscheidung war bei einem Abscheidungspotential von 1200 - 1300 mV gegen die Normalwasserstoffelektrode in den verwendeten Lösungen auch nicht zu erwarten.

Die Bestimmung der Zusammensetzung des Braunsteins unmittelbar nach der Abscheidung ergab eine geringe Abhängigkeit des Oxydationsgrades von der abgeschiedenen Braunsteinmenge. Bei den in Tabelle 1 angegebenen n-Werten handelt es sich daher um mittlere Oxydationsgrade eines nicht ganz homogen zusammengesetzten Oxids.

Schichtdicke (cm)	Oxydationsgrad n
$5 \cdot 10^{-5}$	1,886
$3 \cdot 10^{-5}$	1,878
$1,5 \cdot 10^{-5}$	1,877
$1,0 \cdot 10^{-5}$	1,883
$0,5 \cdot 10^{-5}$	1,89

Tabelle 1

3.3 Der Elektrolyt

3.3.1 Das System γ- Mangandioxid/Mn^{2+}aq, H^+aq

Im pH-Bereich von 3,6 bis 6,9 wurden Mangansulfatlösungen verwendet, deren Konzentrationen maximal in einem Bereich von 10^{-1} - 10^{-5} mol/l variiert wurden. Zur pH-Einstellung diente ein Acetatpuffer. Eine konstante ionale Konzentration von J=0,6 mol/l ($J=\frac{1}{2}\sum_i c_i \cdot z_i^2$) für alle Lösungen wurde durch Zugabe der berechneten Menge K_2SO_4 eingestellt.
Im alkalischen Gebiet (pH 7,5 - 8,2) wurde ein Boratpuffer (Borat-HCl-Mischungen (23)) verwendet. Hier wurde eine ionale Konzentration von J=0,0925 mol/l durch Zugabe von NaCl eingestellt. Um in genügender Entfernung vom Löslichkeitsprodukt des $Mn(OH)_2$ zu bleiben ($4 \cdot 10^{-14}$ bei 18° C (24)), wurden höchstens 10^{-3} molare $MnSO_4$-Lösungen verwendet.

Im stark sauren Gebiet wurden die Messungen in $Mn(ClO_4)_2$/$HClO_4$-Elektrolyten ausgeführt. Mn-II-perchloratlösungen wurden durch Umsetzung von $Ba(ClO_4)_2$ mit $MnSO_4$ in heißer wässriger Lösung hergestellt (25).
Wenn die im Verlauf der Gleichgewichtseinstellung an der Oxidelektrode umgesetzten Stoffmengen zu einer merkbaren Veränderung der mit dem Elektrolyten vorgegebenen H^+- und Mn^{2+} - Ionenkonzentrationen führen konnten, wurde der Elektrolyt während der Versuchsdauer mehrfach ausgetauscht. Das war der Fall bei Acetatpuffern mit geringer Pufferkapazität im pH-Bereich von 6-7 und bei Mn^{2+} - Konzentrationen $< 10^{-4}$ mol/l. Die an der Elektrode umgesetzten Substanzmengen lassen sich nach Gleichung 38 abschätzen:

$$MnO_n + x Mn^{2+} + xH_2O \longrightarrow (1+x)MnO_{n+\Delta n} + 2xH^+ \qquad 38$$

$$\text{mit} \quad x = \frac{\Delta n}{1-(n+\Delta n)}$$

3.3.2 Das System γ- Mangandioxid/MnO_4^-aq, H^+aq

Diese Messungen wurden in Elektrolyten ausgeführt, deren

pH unter Verwendung eines Karbonatpuffers ($NaHCO_3$/NaOH (23)), bzw. Phosphatpuffers (NaH_2PO_4/NaOH) in einem Bereich von 10,6-12 variiert wurde. Die Permanganationenkonzentration betrug zu Beginn der Messungen in allen Lösungen 10^{-4} mol/l und wurde photometrisch mit Hilfe eines Elko-II-Photometers der Fa.Zeiß während der Versuchsdauer kontrolliert. Die ionale Konzentration der Lösungen lag zwischen 0,06 und 0,09 mol/l.
Alle verwendeten Chemikalien waren p.a.Substanzen der Firmen Merck und Riedel De Haen.

3.4 pH- und Potentialmessung

Die pH-Werte wurden mit Glaselektroden der Fa.Schott (Type U) gemessen. Im alkalischen Bereich wurden die pH-Werte außerdem mit der Wasserstoffelektrode bestimmt. Die pH-Werte der Acetat- und Boratpuffer werden auf $\pm$ 0,01 pH-Einheiten genau angegeben. Die Genauigkeit dieser Angabe bezieht sich auf den Vergleich von Elektrolyten jeweils gleichartiger Zusammensetzung und erscheint deshalb gerechtfertigt.
Der zeitliche Verlauf der Potentialeinstellung wurde praktisch stromlos mit Gleichspannungsmeßverstärkern der Fa. Knick (Type 4L: Eingangswiderstand $> 10^{10}\Omega$, Ausgangsleistung 5mA/1000mV; Type 9s: Eingangswiderstand $> 10^{12}\Omega$, Ausgangsleistung 10mA/1000mV) gemessen und mit einem Punktschreiber der Fa. Hartmann und Braun bzw. mit einem 2-Kanal Stromschreiber der Fa. Siemens (Type T22 U3/8) aufgezeichnet. Die Endwerte der Potentialeinstellung an der Oxidelektrode und die pH-Werte wurden am Präzisions-pH-Meter der Fa. Knick (Type pH 35: Eingangswiderstand $> 5 \cdot 10^{11}\Omega$) auf 1 mV bzw. 0,01 pH-Einheiten genau abgelesen.
Die Skala des Meßinstrumentes wurde mit einem Kompensationsapparat nach Feußner (Type KF 43 der Fa. Wolff) geeicht.

3.5 Die Bestimmung des Oxydationsgrades des γ- Mangandioxids

3.5.1 Das Analysenverfahren

Zur Ermittlung des Oxydationsgrades n des γ- Mangandioxids wird durch Reduktion des Oxids zunächst der Oxydationswert und anschließend der Gesamtmangangehalt der Probe bestimmt. Die Analyse wurde nach einem von Lingane und Karplus (26) und Vosburgh und Kozawa (27) angegebenen und von Vetter und Jaeger (2) modifizierten und auch von Neumann und von Roda (28) verwendeten Verfahren ausgeführt. Zur Reduktion wurde eine saure Fe-II-sulfatlösung (Mohrsches Salz) verwendet, der Gesamtmangangehalt wurde durch potentiometrische Titration mit Kaliumpermanganat bestimmt. Die Lösungen waren je nach der Menge des zu analysierenden Oxids ungefähr 0,01m bzw. 0,005m an Fe^{2+} und ungefähr 0,4 bzw. 0,2m an H_2SO_4. Zur Ausführung einer Analyse wurden unter genau gleichen Bedingungen zweimal 10 ml Fe^{2+}-Lösung abgemessen. Die 1.Probe wurde gegen ca. 0,002 molare bzw. 0,001 molare $KMnO_4$-Lösung eingestellt. Durch die 2.Probe wurde zunächst 20-30 min Stickstoff geleitet, bevor die Meßelektrode mit der zu analysierenden Oxidschicht in das Reduktionsgefäß eingesetzt wurde. Die Reduktion des Oxids wurde gleichfalls unter Stickstoff ausgeführt. Der Luftausschluß war erforderlich, da der sonst in der Lösung enthaltene Sauerstoff an der während der Reduktion freiwerdenden Pt-Oberfläche zu einer merklichen Oxydation von Fe^{2+}-Ionen beitragen und so das Analysenergebnis verfälschen konnte.

Alle verwendeten Lösungen wurden erst unmittelbar vor Gebrauch durch Verdünnung von ca. 0,1 m Fe^{2+} - und ca. 0,02m $KMnO_4$-Lösungen hergestellt.
Der nach der Reduktion des Oxids verbleibende Überschuß an Fe^{2+}-Ionen wurde mit $KMnO_4$-Lösung potentiometrisch zurücktitriert. Anschließend wurde der jetzt als Mn^{2+} vorliegende Gesamtmangangehalt der Probe nach Zusatz von 6-10 g Natriumpyrophosphat zu der auf ca. 200 ml verdünnten Lösung ebenfalls durch potentiometrische Titration mit der gleichen $KMnO_4$-Lösung ermittelt. Mit dem zugesetzten Pyrophosphat

wurde gleichzeitig der für die Titration optimale pH-Bereich 6-7 eingestellt. Mn^{2+} wird nach Gleichung 39 zu komplex gebundenem Mn^{3+} oxydiert (26):

$$4Mn^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ + 15H_2P_2O_7^{2-} \longrightarrow 5Mn(H_2P_2O_7)_3^{3-} + 4H_2O \qquad 39$$

Blindproben mit Mn^{2+}-freien Lösungen ergaben keinen $KMnO_4$-Verbrauch.
Dem Verbrauch von a ml einer $KMnO_4$-Lösung bei der Titration einer Fe^{2+}-Lösung entspricht ein Verbrauch von $\frac{a}{4}$ ml der gleichen Permanganatlösung für die anschließende Titration der gebildeten Mn^{2+}-Ionen nach Gleichung 39. Die Stöchiometrie dieser Reaktion wurde kontrolliert. Eine geringe Abweichung war auf eine Verunreinigung des Mohrschen Salzes mit Mangan zurückzuführen, die bei der Auswertung der Analysen berücksichtigt wurde.
Die Potentialeinstellung verlief bei der Mn^{2+}-Titration in der Nähe des Äquivalenzpunktes schleppend. Die Einstellung eines konstanten Potentials wurde in der Regel nicht abgewartet, da der Sprung am Äquivalenzpunkt auch bei Verwendung der ca. 0,001 m $KMnO_4$-Lösungen genügend deutlich erkennbar war (etwa 30 mV/0,005 ml $KMnO_4$-Lösung).

Ein im Elektrolyten der Meßzelle im Verlauf der Gleichgewichtseinstellung auftretender Gehalt an oxydierender Substanz wurde ebenfalls durch Zusatz von Fe^{2+}-Lösung und Rücktitration des Überschusses bestimmt. Zur Auswertung dieser Titrationen und für die Bestimmung der anodisch abgeschiedenen Braunsteinmenge mußte der Titer der Permanganatlösung genau bestimmt werden. Die Einstellung erfolgte mit Einwagen von $MnSO_4 \cdot H_2O$.
Als Anzeigegerät für die potentiometrische Titration diente das Präzisions-pH-Meter Type pH 35 der Fa. Knick mit Kompensationseinrichtung, so daß die Spannungsänderung nach jedem Reagenszusatz direkt abgelesen werden konnte.
Alle verwendeten Reagenzien waren p.a. Substanzen der Fa. Merck.

3.5.2 Die Berechnung des Oxydationsgrades n aus den Analysendaten

Aus dem Verbrauch an $KMnO_4$-Lösung für ein bestimmtes Volumen Fe^{2+}-Lösung vor und nach der Umsetzung mit einer Braunsteinprobe, ergibt sich ein $\Delta v = v_{ox}$ ml $KMnO_4$. v_{ox} entspricht dem Oxydationswert, v_{Mn}, der $KMnO_4$-Verbrauch bei der potentiometrischen Titration der Mn^{2+}-Ionen, dem Gesamtmangangehalt der Probe. Berücksichtigt man, daß eine bezogen auf die Titration von Fe^{2+}-Ionen a-normale $KMnO_4$-Lösung gegenüber Mn^{2+}-Ionen $\frac{4}{5}$a-normal ist, Gleichung 39 vorausgesetzt, so ergibt sich

$$v_{ox} = \frac{4}{5}(2n-2)v_{Mn} \quad \text{und}$$

$$n = \frac{5}{8}\frac{v_{ox}}{v_{Mn}} + 1 \qquad 40$$

Eine Kenntnis des genauen Titers der Permanganatlösung ist also nicht erforderlich.

3.5.3 Fehlerbetrachtung

Die bei der Ausführung der Titration notwendigen Blindproben und Korrekturen wurden bei der Beschreibung des Analysenverfahrens bereits angegeben. Auch der Ausschluß von Luftsauerstoff bei der Reduktion des Oxids wurde dort besprochen. Die Untersuchung eines möglichen Einflusses der Spülung der Oxidelektroden nach der Entfernung aus dem Elektrolyten auf das Analysenergebnis insbesondere bei den niedrigen n-Werten, wird bei der Diskussion der Meßergebnisse angeführt.
Die Titrationen wurden mit einer 10ml-Bürette ausgeführt, die auf 0,005 ml genau abgelesen werden konnte und deren Linearität geprüft wurde. Die Titer der für die Analysen verwendeten Lösungen wurden entsprechend der gegebenen Oxidmenge so eingestellt, daß eine Bürettenfüllung für die gesamte Titration ausreichte.

Eine Abschätzung der Fehler der nach Gleichung 40 berechneten Einzelwerte von n ergibt bei einer in der Regel abgeschiedenen Oxidmenge von 2,4 Coulomb ($v_{ox} \simeq 2,5$ ml) für einen n-Bereich von $1,98 \geqslant n \geqslant 1,70$ Werte zwischen $\Delta n = \pm 0,004$ und $\Delta n = \pm 0,003$. Die Abschätzung wurde mit einem Titrationsfehler von $\pm 0,005$ ml vorgenommen. Die den Auswertungen zugrundegelegten n-Werte sind Mittelwerte aus bis zu 10 Einzelmessungen. Für die Fehler der Einzelwerte von n der in Tabelle 1 angegebenen Mittelwerte ergibt die Abschätzung Werte zwischen $\pm 0,003$ und $\pm 0,01$ für die Schichtdicken $5 \cdot 10^{-5}$ - $0,5 \cdot 10^{-5}$ cm (3,0 - 0,3 Coulomb).
Die Potentiale stellten sich mit einer Reproduzierbarkeit von ± 1 bis ± 2 mV ein. Die angegebenen Potentiale sind Mittelwerte von Endwerten der Potentialeinstellung, die entweder konstant waren oder noch eine zeitliche Änderung (Abfall) von ungefähr 0,5 mV/24h zeigten. Im Bereich solcher Potentialänderungen war eine Änderung des Oxydationsgrades nicht mehr erkennbar.

4. Die Ergebnisse der Messungen und ihre Auswertung

4.1 Die Einstellung der Gleichgewichtsoxide

Die im theoretischen Teil der Arbeit angeführten thermodynamischen Ableitungen setzen die reversible Ausbildung von Gleichgewichtsoxiden voraus, deren Oxydationsgrade durch die gegebenen Elektrolytlösungen eindeutig festgelegt werden. Die Bestätigung der Ausbildung von Gleichgewichtsoxydationsgraden kann Abb. 3 entnommen werden, in der die zeitliche Einstellung des Potentials von Oxidelektroden in Elektrolyten des pH-Bereiches 3,66-6,90 (Acetatpuffer) dargestellt ist. Als Beispiel für die in diesem pH-Bereich ausgeführten Messungen wurde in Abb. 3 die Einstellung in Lösungen der einheitlichen Mn^{2+}-Ionenkonzentration 10^{-3}mol/l angegeben. Ausgehend von Oxiden, deren Oxydationsgrade entweder über oder unter den in den gegebenen Elektrolyten zu erwartenden Werten lagen, stellte sich bei der Einstellung des

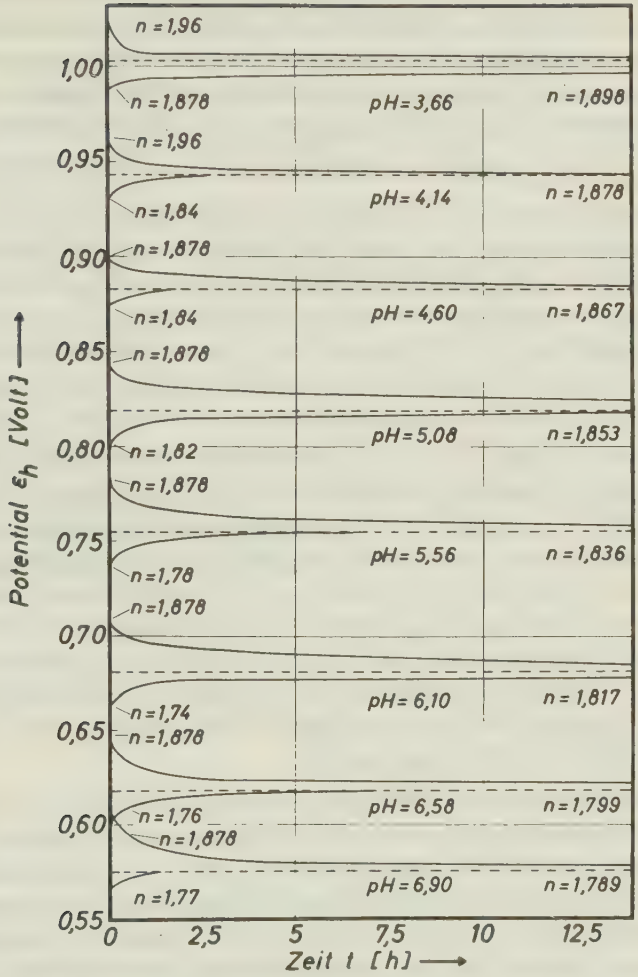

Abb.3 Potential - Zeit - Kurven für die Einstellung eines Gleichgewichtsmanganoxids in acetatgepufferten Lösungen der ionalen Konzentration 0,6 mol/l

neuen Zustandes aus beiden Richtungen das gleiche Potential und der gleiche Oxydationsgrad ein. Damit werden die sich in den Elektrolyten einstellenden Oxide als Gleichgewichtsoxide charakterisiert. Das Fehlen einer Rührabhängigkeit der konstanten Endpotentiale bestätigt dieses Ergebnis. Eine Erhöhung des Oxydationsgrades des γ- Mangandioxids $MnO_{2n-2}(OH)_{4-2n} \cdot mH_2O$ im Verlaufe der Gleichgewichtseinstellung bedeutet eine Auflösung von $Mn(OH)_2$ im Elektrolyten (untere Kurven der Abb. 3), eine Abnahme des Oxydationsgrades eine Aufnahme von $Mn(OH)_2$ aus dem Elektrolyten. Die umgesetzten Stoffmengen lassen sich mit Hilfe von Gleichung 38 abschätzen. Der Potential-Zeit-Verlauf im steilen Bereich der angegebenen Kurven ist als Folge des nötigen Materialtransports im Elektrolyten rührabhängig.

Für Einstellungen ausgehend von einem über dem Gleichgewichtswert liegenden Oxydationsgrad ($n > n_{Gl}$) wurde in der Regel das bei der anodischen Abscheidung entstehende Oxid verwendet. Werte von $n > 1{,}90$ wurden durch Aufbewahrung des Oxids in n/10 H_2SO_4 eingestellt. Für Einstellungen ausgehend von Werten $n < n_{Gl}$ wurden im allgemeinen in anderen Elektrolyten eingestellte Gleichgewichtsoxide eingesetzt. In Abb. 3 sind die Ausgangs- und Endwerte der Oxydationsgrade eingetragen. Die Gleichgewichtspotentiale sind durch gestrichelte Linien angedeutet.

Die zeitliche Einstellung des Potentials zeigt eine zu erwartende Abhängigkeit von der Differenz des Ausgangs- und des Endwertes des Oxydationsgrades. Die Potentialeinstellung ist ferner von der Art des eingesetzten Oxids abhängig und verläuft ausgehend von Gleichgewichtsoxiden schneller als beim Einsatz des bei der elektrolytischen Abscheidung entstehenden Oxids, auf dessen Inhomogenität in Kap. 3.2 bereits hingewiesen wurde. So wurde ein normaler Potential-Zeit-Verlauf auch dann beobachtet, wenn der sich einstellende Gleichgewichtsoxydationsgrad mit dem mittleren Oxydationsgrad des nach der anodischen Abscheidung inhomogen zusammengesetzten Oxids übereinstimmte.
Die Potentialeinstellung war ausgehend von einem Oxid im Zustand nach der Abscheidung nach etwa 24 h im wesentlichen

abgeschlossen. Bei fallender Einstellung war nach 3-5 Tagen Konstanz erreicht, bzw. der Abfall auf 0,5 mV/24 h zurückgegangen, bei steigender Einstellung war nach diesem Zeitraum ebenfalls Konstanz oder auch ein Abfall des Potentials in der gleichen Größenordnung zu beobachten. Die in die gleiche Richtung laufenden langzeitigen Potentialänderungen könnten auf eine Rekristallisation des Oxids zurückzuführen sein.
Auf die zeitliche Einstellung des Gleichgewichtsoxydationsgrades, die mit der Potentialeinstellung innerhalb der ersten 48 h der Versuchsdauer zusammenfällt, wird bei der Beschreibung der Diffusionsvorgänge im Oxid näher eingegangen. Bei Versuchsdauern zwischen 2 und 5 Tagen waren außerhalb der Fehlergrenze der Analysenmethode liegende Unterschiede im Wert des Oxydationsgrades bei gegebenem Elektrolyten nicht zu beobachten.

Im alkalischen Gebiet beobachtete Abweichungen von dem hier beschriebenen Verhalten werden bei der Auswertung der ausgeführten Messungen besprochen.

4.2 Die Ergebnisse der Bestimmung des Gleichgewichtsoxydationsgrades in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Elektrolyten

4.2.1 pH-Bereich 3,6 - 6,9 (Acetatpuffer) und 7,5 - 8,2 (Boratpuffer)

Die experimentell ermittelte Abhängigkeit des Oxydationsgrades n von der Mn^{2+}-Konzentration und dem pH-Wert des Elektrolyten ist für den pH-Bereich 3,66-6,90 in Abb.4 dargestellt. Der Oxydationsgrad des γ - Mangandioxids konnte in diesem pH-Bereich reversibel in einem Bereich von $1{,}68 \leqslant n \leqslant 1{,}934$ variiert werden.
Für einen konstanten Wert des Oxydationsgrades n sollte die Oxidelektrode nach Gleichung 8 eine Potentialabhängigkeit von 58 mV/pH (20° C) zeigen. Die experimentell gefundenen und auf die pH-Einheit umgerechneten Abhängigkeiten sind für 2 Werte von n in das ε_h-n-Diagramm eingetragen und liegen mit einem Wert $\geqslant$ 80 mV/pH oberhalb des pH 4,14 erheblich über dem erwarteten Wert. Ein Fehler bei der analytischen Bestimmung des Oxydationsgrades kann nicht als Ursache dieser Abweichung angenommen werden, da er sich zumindest bei den unmittelbar benachbarten Kurven in gleicher weise auswirken müßte und nicht zu einer gegenläufigen Verschiebung führen könnte.
Um eine mögliche Verfälschung der Lage der Kurven zueinander zu erkennen, wurde die Potentialeinstellung eines bestimmten eingestellten Gleichgewichtsoxides in verschiedenen zum gleichen Oxydationsgrad gehörenden Elektrolyten untersucht. Dem ε_h-n-Diagramm Abb.4 und dem ε_h-log$c_{Mn^{2+}}$ - Diagramm Abb.10 wurden die zu dem gewählten Oxydationsgrad gehörenden Zusammensetzungen der verschiedenen Elektrolytlösungen entnommen. Nach der Einstellung des Gleichgewichtes in einer dieser Lösungen wurde die Elektrode ohne Spülung in eine andere Lösung oder nacheinander in mehrere andere Lösungen eingesetzt. Beispiele für die zeitliche Potentialeinstellung bei diesen Versuchen sind in den

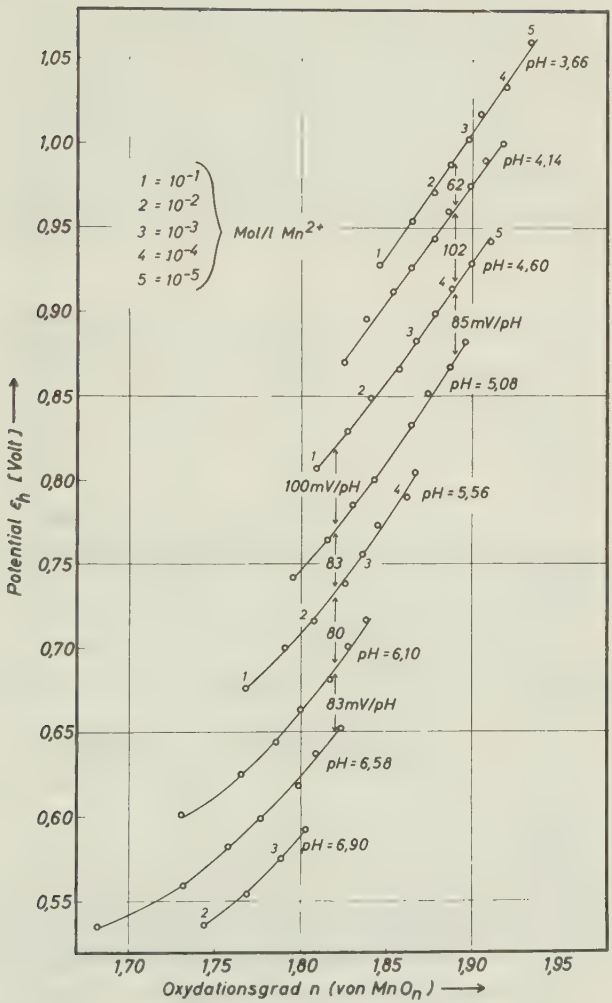

Abb. 4 Das Potential ε_h der γ - Mangandioxidelektrode in Abhängigkeit vom Oxydationsgrad n des $MnO_n \cdot mH_2O$ mit der Mn^{2+}-Konzentration und dem pH-Wert (Acetatpuffer pH 3,6 - 6,9) als Parameter. I = 0,6 mol/l

Abb. 5 und 6 dargestellt. Abb. 6 enthält zum Vergleich eine Potential-Zeit-Kurve (Kurve 3), die man erhält, wenn der Wechsel des Elektrolyten auch zu einer Änderung des Oxydationsgrades führt. Im Mittel hat sich das Potential der Oxidelektrode bereits nach 10 s dem erwarteten Endwert der Potentialeinstellung auf 3-6 mV genähert. Eine Abschätzung der Dauer des durch Diffusion erfolgenden, für die Gleichgewichtseinstellung erforderlichen, Konzentrationsausgleiches in der adhärierenden Schicht an der Elek-

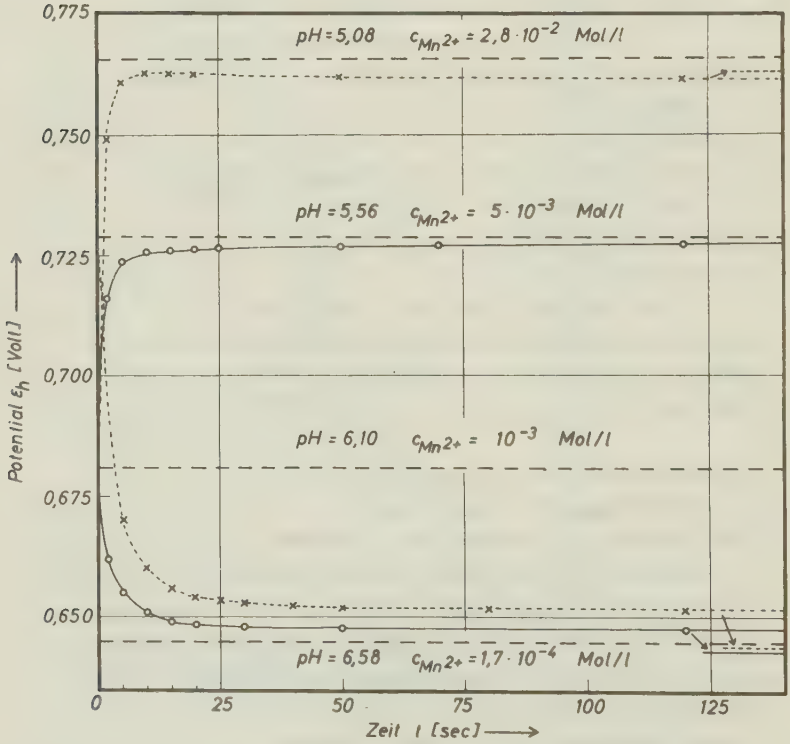

Abb. 5 Die zeitliche Einstellung des Potentials eines Gleichgewichtsoxids in Elektrolyten, die nach Abb. 4 den gleichen Oxydationsgrad festlegen

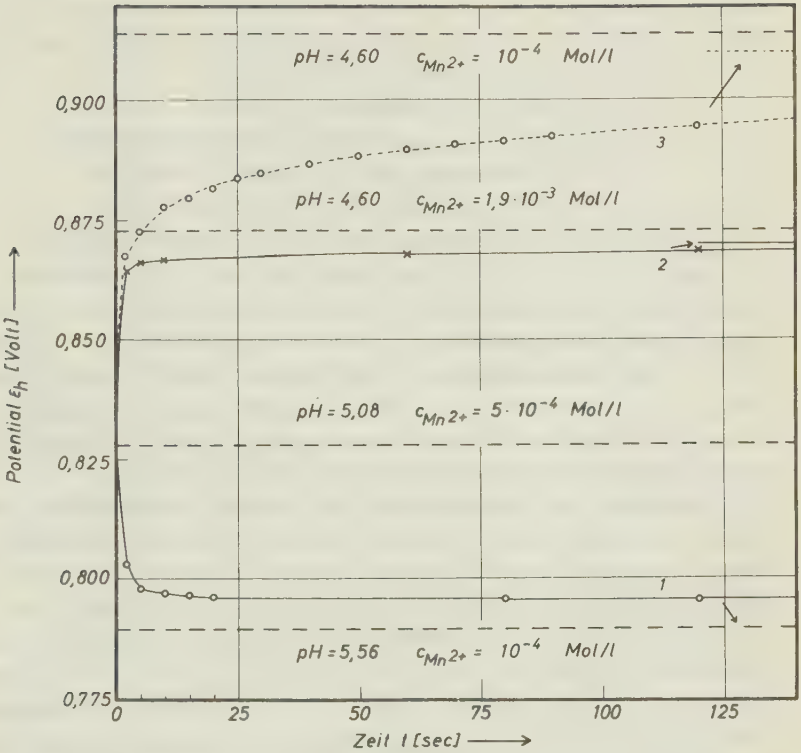

Abb. 6 Die zeitliche Einstellung des Potentials eines Gleichgewichtsoxids in Elektrolyten, die nach Abb. 4 den gleichen Oxydationsgrad festlegen. Kurve 3 zeigt zum Vergleich die Einstellung bei sich gleichzeitig änderndem Oxydationsgrad.

trode, ergibt eine Zeit von der gleichen Größenordnung ($D \simeq 10^{-5}$ cm^2/s, $\delta \simeq 10^{-2}$ cm). Der Konzentrationsausgleich durch Diffusion bis zur Phasengrenze Oxid/Elektrolyt bestimmt danach im wesentlichen die Geschwindigkeit der Potentialeinstellung. Die langzeitige Potentialänderung kann durch eine geringfügige Änderung des Oxydationsgrades her-

vorgerufen worden sein, deren Ursache der den Kurven anhaftende Fehler der Analyse ist. Die langzeitige Potentialänderung wird bei der Auswertung des ε_h-pH-Diagrammes Abb. 9 noch einmal besprochen werden.
Zur Vermeidung eines systematischen Fehlers wurde der Einfluß der Spülung der Elektrode vor der Reduktion untersucht. In Lösungen mit einer Mn^{2+}-Konzentration $\leq 3{,}16 \cdot 10^{-5}$ mol/l eingestellte Oxide konnten ohne vorherige Spülung reduziert werden. Die anhaftende Elektrolytmenge konnte zu einer Verfälschung des Analysenergebnisses nicht mehr beitragen. Der Vergleich mit den Analysenergebnissen gespülter Elektroden ergab keine Differenzen für den Oxydationsgrad. Die Spülung wurde mit H_2O ausgeführt, insbesondere bei den niedrigen Oxydationsgraden unter Stickstoff, oder mit einem N_2-gespülten Elektrolyten, dessen pH über dem des Meßelektrolyten lag.
Zur Erklärung der experimentell gefundenen Abhängigkeit des Potentials vom pH-Wert für konstantes n liegt die Annahme eines inhomogen zusammengesetzten Gleichgewichtsoxides nahe. Eine Untersuchung des sich in einem gegebenen Elektrolyten einstellenden Gleichgewichtsoxydationsgrades ergab für unterschiedliche Schichtdicken ($1 \cdot 10^{-5}$ – $4 \cdot 10^{-5}$ cm = 0,6-2,4 Coulomb) weder Unterschiede im Gleichgewichtspotential noch über die Fehlergrenze der Analyse hinausgehende Abweichungen des Gleichgewichtsoxydationsgrades und damit auch keinen Hinweis auf die Existenz eines inhomogenen Oxids. Einem möglicherweise gleichbleibenden Verhältnis von Oberflächenoxid zum Oxid im Inneren der Oxidphase, das durch die ausgeführten Messungen nicht ausgeschlossen wird, widerspricht der in Abb. 7 für verschiedene Schichtdicken dargestellte Potential-Zeit-Verlauf, wenn man als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt bei der Einstellung des Gleichgewichtsoxids eine Diffusion in der festen Phase annimmt. Die Kurven der Abb. 7 deuten eine Abnahme der Oberfläche pro Gramm Oxid mit zunehmender Menge des abgeschiedenen Oxids an. Da über die relative Abnahme der Oberfläche keine genaue Aussage gemacht werden kann, schließen die angeführten Messungen die Existenz eines Oberflächenoxids mit einem vom analytisch bestimmten Wert abweichenden Oxydations-

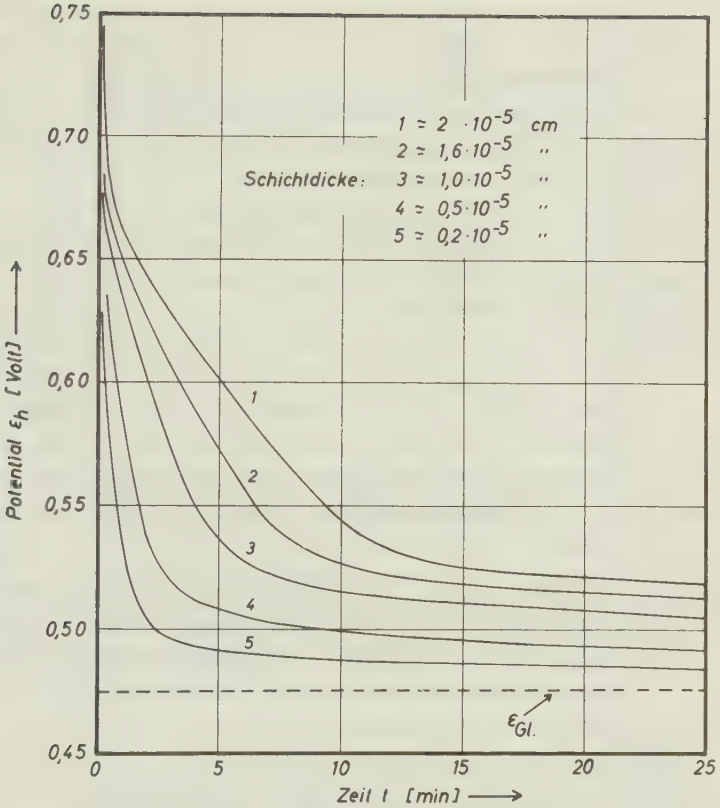

Abb. 7 Die zeitliche Einstellung des Potentials in Abhängigkeit von der Dicke der Oxidschicht (Boratpuffer I = 0,09 mol/l)

grad unter Berücksichtigung der Analysengenauigkeit nicht aus. Die gestrichelte Linie deutet den für alle Kurven gültigen Endwert der Potentialeinstellung an (ε_{Gl}).

Abb. 8 zeigt die im pH-Bereich 7,52-8,24 (Boratpuffer) gefundene Abhängigkeit des Oxydationsgrades n von der Zusammensetzung des Elektrolyten. Für die pH-Werte 7,88 und

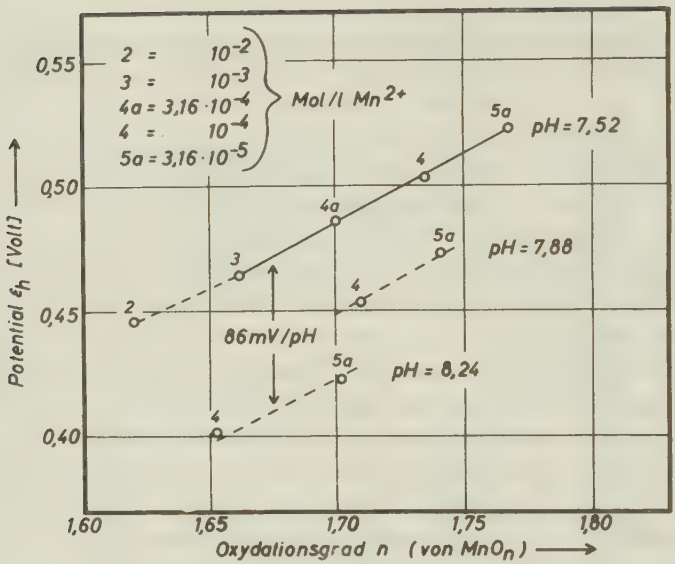

Abb. 8 Das Potential ε_h der γ - Mangandioxidelektrode in Abhängigkeit vom Oxydationsgrad n des $MnO_n \cdot mH_2O$ mit der Mn^{2+}-Konzentration und dem pH-Wert (Boratpuffer pH 7,5 - 8,2) als Parameter. I = 0,09 mol/l

8,24 wurden die Messungen nur bei je 2 verschiedenen Mn^{2+}-Konzentrationen ausgeführt. Die zwischen diesen Meßpunkten gezogenen gestrichelten Geraden liegen parallel zu der die Meßpunkte beim pH 7,52 verbindenden Linie. Die Potentialeinstellung verlief bei den sich in diesem pH-Bereich einstellenden Werten von n in der Nähe von n=1,70 und darunter deutlich langsamer als in dem im sauren Gebiet erfaßten n-Bereich.

Während die Potentialeinstellung auch hier unabhängig von der Wahl eines Anfangsoxydationsgrades $n < n_{Gl}$ oder $n > n_{Gl}$ für einen gegebenen Elektrolyten zum gleichen Endwert führte, ergab die Einstellung des Oxydationsgrades aus beiden Richtungen nicht mehr den gleichen Endwert. Der Anstieg des Oxydationsgrades ausgehend von $n < n_{Gl}$ ($n \leq 1,70$)

endete bei einem Wert, der deutlich unter dem sich von höheren n-Werten aus einstellenden Oxydationsgrad lag. Die angegebenen n-Werte beziehen sich auf Einstellungen ausgehend von $n > n_{Gl}$.
Nach einer Versuchsdauer von 48 h war hier im allgemeinen noch ein Potentialabfall in der Größenordnung von 5 mV/24 h zu beobachten. Zur Erreichung eines konstanten bzw. nur noch um etwa 0,5 mV/24 h abfallenden Potentials mußten die Versuche bei einer in der Regel abgeschiedenen Oxidmenge von 1,8 Coulomb (Schichtdicke $3 \cdot 10^{-5}$ cm) über einen Zeitraum von 6-9 Tagen ausgedehnt werden. Während dieser langzeitigen Potentialänderung wurden für einen gegebenen Elektrolyten keine Unterschiede im eingestellten Oxydationsgrad beobachtet.
Nach Glemser und Mitarbeitern (29), einer von Bode und Schmier (32) zitierten Mitteilung von Feitknecht und Maurer und nach Messungen von Bell und Huber (30) und Gabano und Mitarbeitern (31) endet der homogene Bereich des γ- Mangandioxids im Unterschied zu den Angaben anderer Autoren (6, 9 - 14) bei einem Wert des Oxydationsgrades in der Nähe von n=1,70. Diese Ergebnisse können als Erklärung für das im pH-Bereich 7,5 - 8,2 beobachtete Verhalten des γ- Mangandioxids angesehen werden.

4.2.2 Die Abhängigkeit des Oxidelektrodenpotentials von dem pH-Wert im pH-Bereich 3,6 - 6,9 und 7,5 - 8,2

Für zweiwertige Manganionen (z=2) lautet die mit Gleichung 27 allgemeiner formulierte pH-Abhängigkeit des Potentials einer Mangandioxidelektrode

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \ln a_{H^+}}\right)_{Mn^{2+}} = \frac{n}{n-1} \frac{RT}{F} \qquad 41$$

In Abb. 9 sind die für die verschiedenen konstanten Mn^{2+}-Konzentrationen im pH-Bereich von 3,66-6,90 experimentell gefundenen ε_h-pH-Kurven dargestellt. Die für den

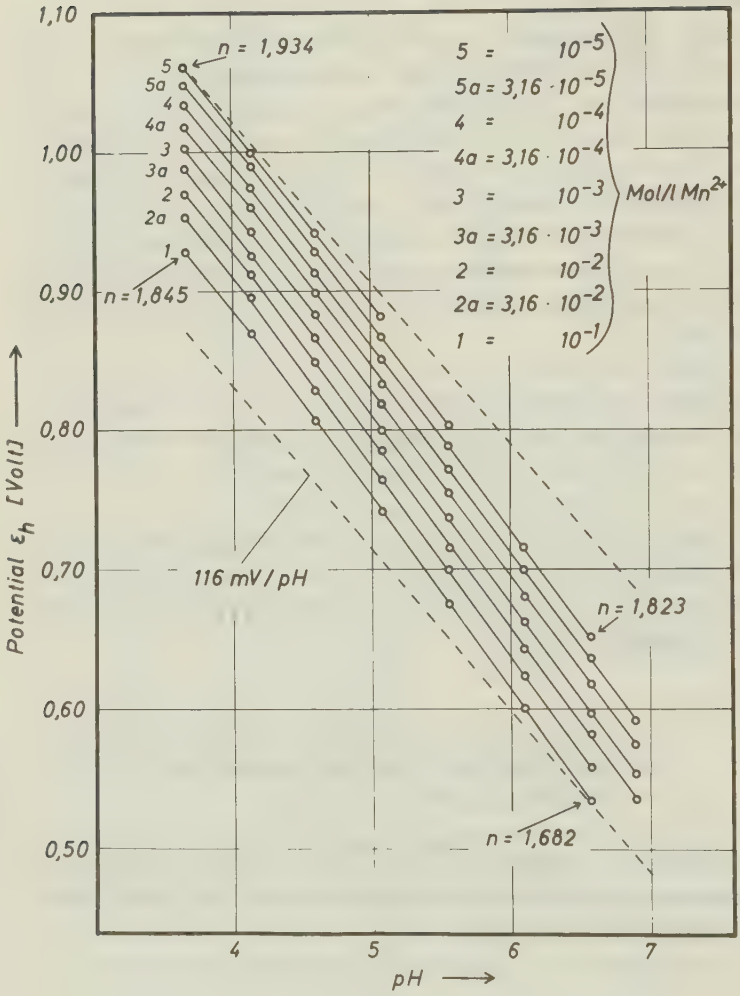

Abb. 9 Das Potential der γ - Mangandioxidelektrode in Abhängigkeit vom pH-Wert bei verschiedenen konstanten Mn^{2+}-Konzentrationen (Acetatpuffer pH-Bereich 3,6 - 6,9)

beim γ- Mangandioxid praktisch nicht vorkommenden Wert von n=2 aus Gleichung 41 folgende pH-Abhängigkeit von 116 mV/pH (20° C) ist zum Vergleich in das Diagramm eingezeichnet (gestrichelte Gerade). Die von Gleichung 41 geforderte Zunahme der Neigung der Kurven mit abnehmendem Oxydationsgrad ist in der Darstellung deutlich erkennbar. Tab. 2 enthält einen Vergleich der für verschiedene n-Werte nach Gleichung 41 berechneten Neigungen mit den der Abb. 9 zu entnehmenden Werten. Als Beispiel wurden die Kurven der konstanten Mn^{2+}-Konzentrationen 10^{-2} und 10^{-3} mol/l gewählt. Der Vergleich ergibt für fast alle Oxydationsgrade eine stärkere Neigung der experimentell gefundenen Kurven.

$c_{Mn^{2+}}$ (mol/l)	pH	n	$\Delta\varepsilon/\Delta\lg a_{H^+}$ (mV/pH) berechnet	gefunden
10^{-2}	3,66	1,878	124,5	125
	4,14	1,854	126,3	130
	4,60	1,841	127,4	130
	5,08	1,830	128,3	135
	5,56	1,807	130,3	140
	6,10	1,786	132,2	140
	6,58	1,758	134,9	140
	6,90	1,744	136,4	140
10^{-3}	3,66	1,898	123	125
	4,14	1,878	124,5	125
	4,60	1,867	125,3	130
	5,08	1,853	126,4	130
	5,56	1,836	127,8	130
	6,10	1,817	129,4	135
	6,58	1,799	131	135
	6,90	1,789	131,9	135

Tabelle 2

Dieser Befund kann mit der Annahme eines Gleichgewichtsoxids, dessen Oxydationsgrad im Inneren der Phase und an der Oberfläche im Gleichgewicht verschiedene Werte besitzt, gedeutet und zur Erklärung der beobachteten pH-Abhängigkeit des Potentials bei konstantem n-Wert herangezogen werden. Der Wert des Gleichgewichtspotentials wird unabhängig von der Beschaffenheit der Oberfläche durch das Gleichgewichtsoxid im Inneren der Oxidphase bestimmt, dessen Oxydationsgrad n_i aufgrund der experimentell gefundenen Neigung der Kurven der Abb. 9 kleiner als der analytisch bestimmte

mittlere Wert n sein sollte ($n_i < n$). Das bedeutet die Annahme eines Oberflächenoxids mit einem über dem gefundenen mittleren n-Wert liegenden Oxydationsgrad ($n_o > n$). Die Kurven des ε_h-n-Diagramms Abb. 4 müßten danach zu kleineren n-Werten hin verschoben werden. Ein Hinweis auf eine zur Herstellung der normalen pH-Abhängigkeit des Potentials bei konstantem n (58 mV/pH) notwendige zunehmende Verschiebung der Kurven mit steigendem pH-Wert kann der angegebenen Auswertung der experimentellen Kurven nicht entnommen werden.

Die im pH-Bereich 7,5 - 8,2 beobachtete pH-Abhängigkeit des Potentials bei konstanter Mn^{2+}-Konzentration entspricht dem im sauren Gebiet erhaltenen Ergebnis. Zur Berechnung der Neigung der ε_h-pH-Kurven wurde hier wegen der geringen Zahl der Meßpunkte (s. Abb. 8) der Mittelwert je zweier bei gleicher Mn^{2+}-Konzentration und verschiedenem pH-Wert gemessener n-Werte eingesetzt und mit der zwischen den beiden Punkten gemessenen und auf die pH-Einheit umgerechneten Potentialdifferenz verglichen. Die der Abb. 8 zu entnehmenden Daten sind in Tab. 3 zusammengestellt.

$c_{Mn^{2+}}$ (mol/l)	ΔpH	$\Delta\varepsilon_h$ (mV)	$\bar{n}$	$\Delta\varepsilon/\Delta\lg a_{H^+}$ (mV/pH) berechnet	gefunden
10^{-4}	0,36	50	1,723	138	139
	0,36	52	1,681	143	144
$3{,}16 \cdot 10^{-5}$	0,36	49,5	1,754	135	137
	0,36	51	1,721	138	142

Tabelle 3.

4.2.3 Die Abhängigkeit des Oxidelektrodenpotentials von der Mn^{2+}-Konzentration im pH-Bereich 3,6 - 6,9 und 7,5 - 8,2

Für die Abhängigkeit des Potentials der δ- Mangandioxidelektrode von der Mn^{2+}-Konzentration bei konstantem pH-Wert ergibt sich aus Gleichung 28 nach Einsetzen von z=2

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \ln a_{Mn^{2+}}}\right)_{a_{H^+}} = -\frac{1}{n-1}\,\frac{RT}{2F} \qquad 42$$

Die in Abb. 10 für die verschiedenen pH-Werte des Bereiches 3,6 - 6,9 dargestellten experimentellen Kurven haben den von Gleichung 42 vorausgesagten Verlauf. Die für einen Wert von n=2 zu erwartende theoretische Neigung von -29 mV/pMn ist zum Vergleich in das Diagramm eingezeichnet worden. Die Gegenüberstellung der theoretischen und der experimentell gefundenen Neigungen der Kurven läßt hier keine gerichtete Abweichung erkennen. Dieses Ergebnis stellt wegen der gegenüber Gleichung 41 geringeren Abhängigkeit der nach Gleichung 42 zu berechnenden Neigung vom Oxydationsgrad keinen Widerspruch zur Diskussion eines Oberflächenoxids im vorangegangenen Kap. 4.2.2 dar.
Die im pH-Bereich 7,5 - 8,2 gefundene und berechnete Abhängigkeit der Neigung der ε_h-(-log$c_{Mn^{2+}}$)-Kurven vom Oxydationsgrad ist in Tab. 4 zusammengefaßt. Die Werte sind analog zu den Werten der Tab. 3 berechnet worden und entsprechen den im sauren Gebiet erhaltenen Ergebnissen.

pH	$\Delta \log c_{Mn^{2+}}$	$\Delta \varepsilon_h$ (mV)	$\bar{n}$	$-\Delta\varepsilon/\Delta \log c_{Mn^{2+}}$ (mV/pMn) berechnet	gefunden
7,52	0,5	19,5	1,751	38,5	39
7,88	0,5	20	1,725	40	40
8,24	0,5	21	1,677	43	42

Tabelle 4

4.3 Die Untersuchung des Systems γ- Mangandioxid/ $a_{MnO_4^-}$ aq, a_{H^+} aq

Zur Untersuchung einer Gleichgewichtseinstellung zwischen Oxid und Elektrolyt in Gegenwart eines komplizierter gebauten Manganions wurde die Einstellung des Potentials und des Oxydationsgrades von γ - Mangandioxid in alkalischen Permanganatlösungen untersucht. Die für die Durchführung der Versuche günstigen MnO_4^--Konzentrationen und pH-Werte wurden nach der Nernstschen Gleichung für das Mn^{2+}/

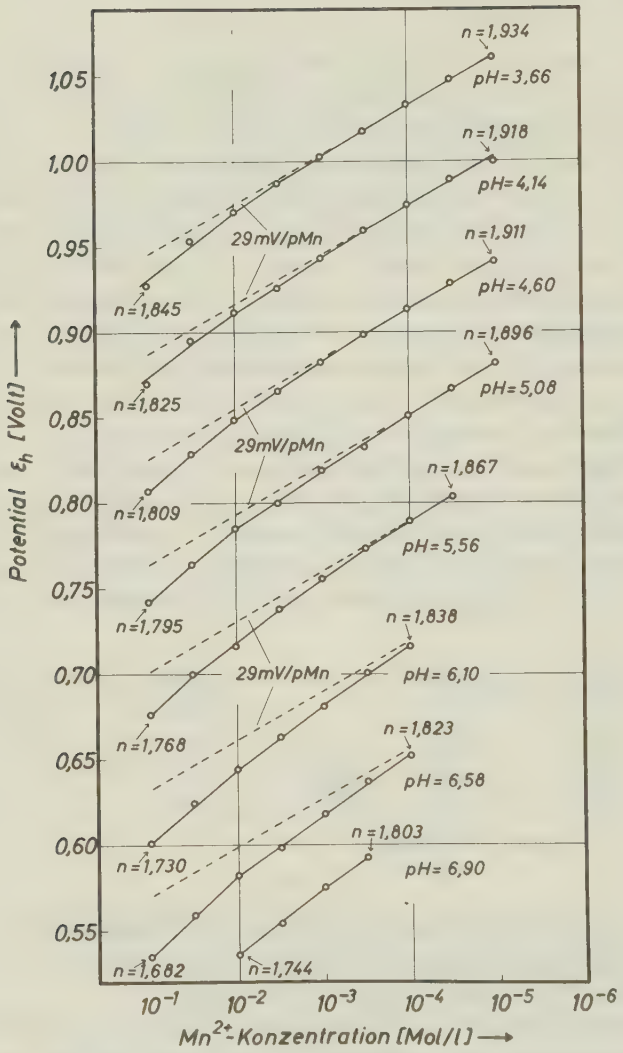

Abb. 10 Das Potential der γ - Mangandioxidelektrode in Abhängigkeit von der Mn^{2+}-Konzentration bei verschiedenen konstanten pH-Werten (Acetatpuffer pH-Bereich 3,6 - 6,9)

MnO_4^--Redoxgleichgewicht abgeschätzt. Für die Mn^{2+}-Konzentrationen wurden dabei die nach $a_{Mn^{2+}} = P_2(n)/ a^2_{OH^-}$ aus dem Löslichkeitsprodukt des Oxids bezüglich der 2-wertigen Manganionen berechneten Werte eingesetzt. Das Potential der Elektrode wird bei eingestelltem O^{2-}-Gleichgewicht durch die Beziehung $\varepsilon = \varepsilon_{o,n} + (RT/F)\ln a_{H^+}$ (s. Gleichung 8) bestimmt. Die $P_2(n)$- und die $\varepsilon_{o,n}$-Werte wurden der Arbeit von Vetter und Jaeger (2) entnommen bzw. aus den dort angegebenen Daten durch Extrapolation ermittelt. Man erhält:

$$\log a_{MnO_4^-} = \frac{\varepsilon_{o,n} - \varepsilon_{o,MnO_4^-}}{0{,}012} + \log \frac{P_2(n)}{P^2(H_2O)} - \log a_{H^+} \qquad 43$$

Die Abschätzung nach Gleichung 43 ergab, daß nur bei kleinen MnO_4^--Konzentrationen und hohen pH-Werten mit einer beobachtbaren Änderung des Oxydationsgrades in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Elektrolyten gerechnet werden konnte, und auch dann nur in einem kleinen Bereich in der Nähe der oberen Grenze der Phasenbreite des γ-Mangandioxids.
Die Experimente ließen in einem pH-Bereich von 10,6 - 12 und bei einer MnO_4^- - Konzentration von 10^{-4} mol/l keine pH-abhängige Änderung des Oxydationsgrades erkennen. Vielmehr wurde das Oxid im ganzen betrachteten pH-Bereich einheitlich bis zu einem Wert von $n = 1{,}984 \pm 0{,}004$ aufoxydiert, der daher in Übereinstimmung mit anderen Autoren (8, 13, 28, 31, 33) als obere Grenze des Oxydationsgrades von γ- Mangandioxid angesehen wird. Die Messungen wurden an Oxiden der Schichtdicke $\simeq 1{,}5 \cdot 10^{-5}$ cm ($\triangleq$ 0,9 Coulomb) ausgeführt.

Die sich an der Oxidelektrode einstellenden Potentiale zeigten bei den höheren pH-Werten eine deutliche Rührabhängigkeit und ließen eine pH-Abhängigkeit nach der als angenähert gültig angenommenen Elektrodenreaktion $MnO_2 + 2H_2O \rightleftharpoons MnO_4^- + 4H^+ + 3e^-$ nicht erkennen. Gemessen wurde ein Wert von ungefähr 45 mV/pH im gesamten untersuchten pH-Bereich. Die Permanganatlösungen sind in den alkalischen Elektrolyten instabil (34). Von der Ausbildung eines Gleichgewichtszustandes konnte keine Rede sein und der Übergang zu noch stärker alkalischen Lösungen erschien

deshalb sinnlos. Die Konzentrationsabnahme der Permanganatlösungen wurde durch Extinktionsmessungen überwacht. Während der Versuchsdauer von 4-7 Tagen überstieg die Konzentrationsabnahme die für die Oxydation des Oxids nötige Menge um das 2-3-fache. Der Abfall der Konzentration ließ einen Zusammenhang mit dem pH-Wert nicht erkennen.

4.4 Die Ergebnisse der Messungen am γ - Mangandioxid im stark sauren Gebiet

Die Einstellung eines vollständigen Gleichgewichtes zwischen dem Oxid und dem Elektrolyten erfordert nach der Theorie die Einstellung von Metallionengleichgewichten für alle im Elektrolyten existenzfähigen Ionen des oxidbildenden Metalls. Ihre Konzentrationen werden über die zugehörigen Redoxgleichgewichte im Elektrolyten in Abhängigkeit vom Oxidelektrodenpotential festgelegt und können aus der Nernstschen Gleichung nach Vorgabe einer Metallionenkonzentration berechnet werden.
Nach den Untersuchungen in alkalischen Permanganatlösungen wurden zur Prüfung des Auftretens von Manganionen mit einer Wertigkeit von $z^* > 2$, das auch schon von Brenet und Grund (35) beobachtet wurde, Messungen im stark sauren Gebiet durchgeführt ($HClO_4$-$Mn(ClO_4)_2$-Elektrolyt).
In Abb. 11 ist das Potential ε_h gegen den in Abhängigkeit von der Mn^{2+}-Konzentration (10^{-2}-10^{-4} mol/l) in 0,1 m $HClO_4$ (pH 1,1) ermittelten Oxydationsgrad n aufgetragen. Die gefundene Abhängigkeit entspricht den Ergebnissen der Messungen im pH-Bereich 3,6 - 6,9 und 7,5 - 8,2. Die Abhängigkeit des Elektrodenpotentials von der Mn^{2+}-Konzentration bei konstantem pH-Wert (0,1 m $HClO_4$, I=0,13 mol/l) ist in Abb. 12 dargestellt. Zum Vergleich mit der experimentell gefundenen Kurve ist wieder die für n=2 zu erwartende Neigung von -29 mV/pMn als gestrichelte Linie eingezeichnet. Innerhalb der Reproduzierbarkeit der Potentialeinstellung ($\pm$1-2 mV) besitzt die experimentelle Kurve in allen Punkten die sich aus Gleichung 42 für die einzelnen n-Werte ergebende Neigung.

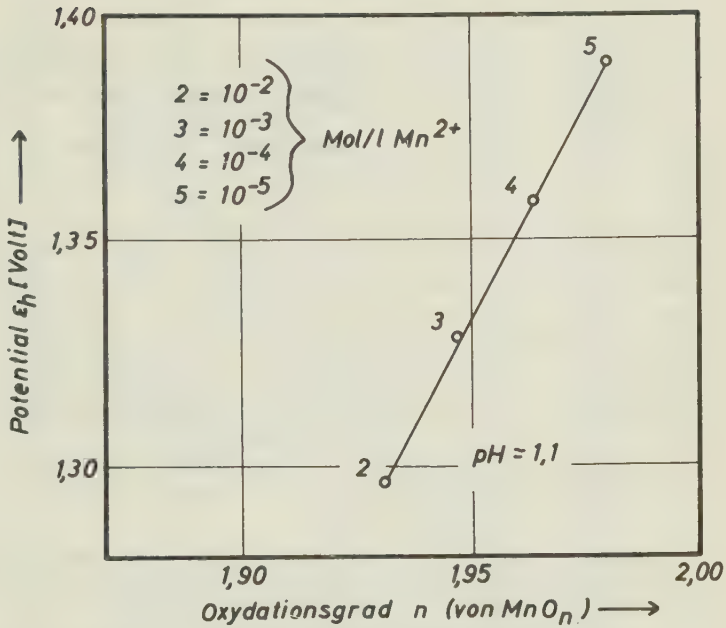

Abb. 11 Das Potential der γ- Mangandioxidelektrode in Abhängigkeit vom Oxydationsgrad n des $MnO_n \cdot mH_2O$ mit der Mn^{2+}-Konzentration als Parameter (0,1 m $HClO_4$, I = 0,13 mol/l)

Die Ausbildung von Gleichgewichtskonzentrationen z^*-wertiger Manganionen muß zur Ausbildung eines mit dem Oxidelektrodenpotential identischen Redoxpotentials führen. Neben der Potentialeinstellung an der Oxidelektrode selbst wurde daher bei den hier beschriebenen Versuchen die Potentialeinstellung an einer blanken Pt-Elektrode im gleichen Elektrolyten verfolgt.
Abb. 13 zeigt die zeitliche Potentialeinstellung an der Pt-Elektrode nach dem Einsetzen der Oxidelektrode in den Elektrolyten. Die zugehörige Potentialeinstellung an der Oxidelektrode ist ebenfalls in das Diagramm eingetragen.

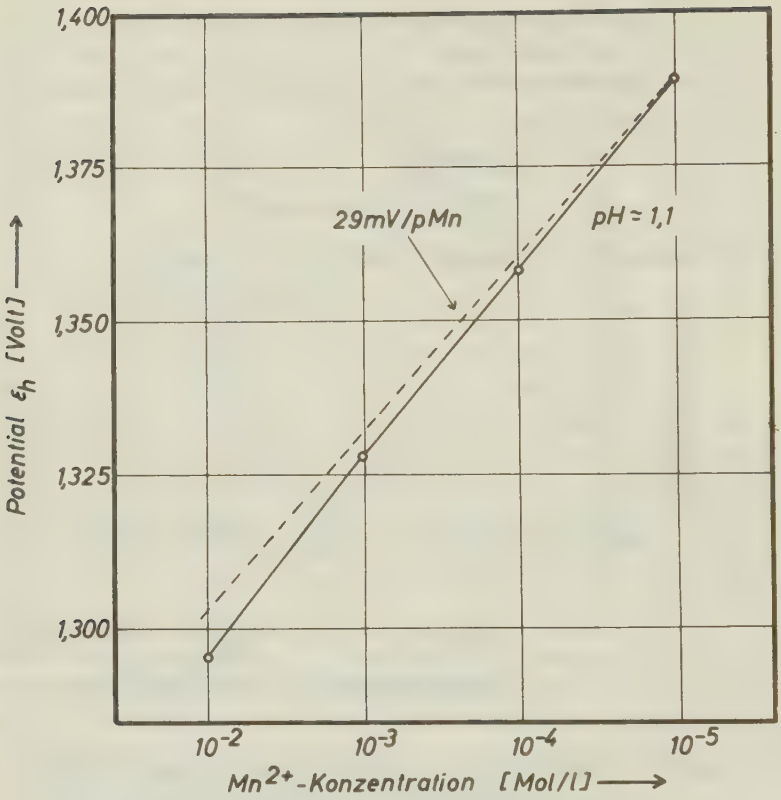

Abb. 12 Das Potential der γ- Mangandioxidelektrode in Abhängigkeit von der Mn^{2+}-Konzentration bei konstantem pH-Wert ($0{,}1$ m $HClO_4$, I = $0{,}13$ mol/l)

Die Potentialeinstellung führte nur in Elektrolyten der Mn^{2+}-Konzentration 10^{-2} und 10^{-3} mol/l zu den gleichen in Tab. 5 angeführten Endwerten. In den an Mn^{2+} verdünnteren Lösungen erreichte das Potential der Pt-Elektrode das der Oxidelektrode nicht mehr und zeigte eine starke Abhängigkeit von der Rührgeschwindigkeit.
Entsprechend dem Potentialverlauf an der blanken Pt-Elektrode

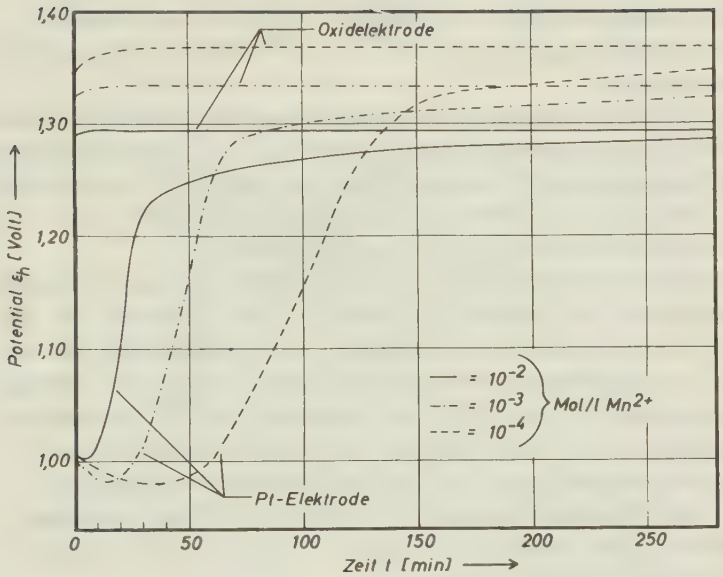

Abb. 13 Die Ausbildung eines Redoxpotentials an der Pt-Elektrode und die zugehörige Einstellung des Potentials der Oxidelektrode (0,1 m $HClO_4$)

stellte sich im Elektrolyten ein Gehalt an oxydierender Substanz ein, der nach Abschluß der Gleichgewichtseinstellung an der Oxidelektrode analytisch durch Reduktion mit Fe^{2+}-Lösung und Rücktitration des Fe^{2+}-Überschusses mit genau eingestellter $KMnO_4$-Lösung bestimmt wurde. Die Analysenergebnisse sind in Tab. 5 als Mn^{3+}-Konzentrationen in mol/l angegeben. Die Summe der im Elektrolyten und im verbleibenden Oxid nach beendeter Einstellung enthaltenen Oxydationswerte lagen stets unter der für die Abscheidung des Oxids aufgewandten Strommenge. Die gemessenen Potentiale liegen durchweg über dem Potential der Sauerstoffelektrode in gleicher Lösung. Die dadurch mögliche Oxydation des Wassers dient als Erklärung für den Verlust an Oxydationswert und für die Abhängigkeit des Potentials der Pt-Elektrode von der Rührgeschwindigkeit.

Um zu höheren Konzentrationen an als Mn^{3+} angenommener oxydierender Substanz zu gelangen, wurden die Versuche in 1 m $HClO_4$ ($c_{Mn(ClO_4)_2}$: 10^{-1} - 10^{-4} mol/l, I=1,3 mol/l) fortgesetzt.
Die Variation des Oxydationsgrades lag in diesen Elektrolyten in einem Bereich von $1{,}94 < n < 1{,}99$. Eine Abhängigkeit des Potentials der Oxidelektrode von der Mn^{2+}-Konzentration bei konstantem pH-Wert von -29 mV/pMn wurde erst nach einer besonderen Versuchsdurchführung gefunden.
Die zeitliche Einstellung des Potentials an der Pt-Elektrode (Ausbildung des Redoxgleichgewichtes) ist zusammen mit der zugehörigen Potentialeinstellung an der Oxidelektrode in Abb. 14 aufgetragen. Bis auf den an Mn^{2+}-Ionen 10^{-4}molaren Elektrolyten stellte sich im untersuchten Mn^{2+}-Konzentrationsbereich in allen Fällen der gleiche Endwert des Potentials an der Oxid- und an der blanken Pt-Elektrode ein. Die Übereinstimmung ergab sich auch dann, wenn das Potential der Oxidelektrode noch nicht seinen Gleichgewichtswert erreicht hatte.
Die Versuche zeigten, daß die Einstellung des Redoxgleichgewichtes einer kinetischen Hemmung unterliegt. Zur Ausbildung dieses Gleichgewichtes kann ein möglicher Umsatz nach Gleichung 44 angenommen werden:

$$Mn^{4+}(Oxid) + Mn^{2+}aq \longrightarrow 2Mn^{3+}aq \qquad 44$$

Aufgrund des gegenüber dem Potential der Sauerstoffelektrode in gleicher Lösung positiveren Mn^{3+}/Mn^{2+}-Redoxpotentials reagieren die Mn^{3+}-Ionen ab. Im Verlaufe einer Alterung des Oxids (Rekristallisation) kann bei den höheren Mn^{3+}-Konzentrationen die Nachbildung der Mn^{3+}-Ionen aus dem Oxid hinter deren Abreaktion zurückbleiben. Dieser Vorstellung entspricht der experimentelle Befund eines nach Erreichung eines Maximums zeitlich abfallenden Potentials, das dabei an der Pt- und an der Oxidelektrode zu jeder Zeit den jeweils gleichen Wert besaß. Das zusätzliche Einbringen einer frisch präparierten Oxidelektrode in die Meßzelle führte zu einem Anstieg des Potentials am Pt und an der gealterten Oxidelektrode in gleicher Weise und zu einer entsprechenden Zunahme der Mn^{3+}-Konzentration.

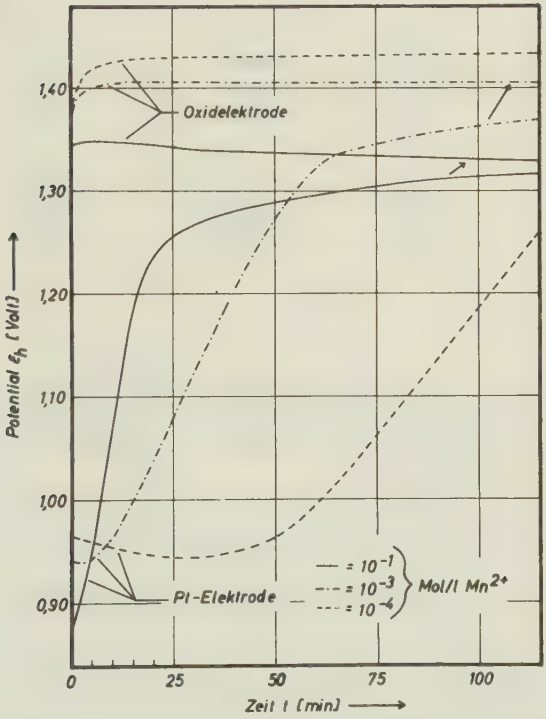

Abb. 14 Die Ausbildung eines Redoxpotentials an der Pt-Elektrode und die zugehörige Einstellung des Potentials der Oxidelektrode in 1 m $HClO_4$

Auf diese Art wurden die in Tab. 5 für eine Mn^{2+}-Konzentration von 10^{-1} mol/l angegebenen verschiedenen Potential- und $c_{Mn^{3+}}$ - Werte gemessen.

c_{HClO_4} (mol/l)	$c_{Mn^{2+}}$ (mol/l)	$c_{Mn^{3+}}$ (mol/l)	ε_h (Volt)
10^{-1}	10^{-3}	$2{,}5 \cdot 10^{-6}$	1,326
	10^{-2}	$5{,}0 \cdot 10^{-6}$	1,294
1	10^{-3}	$2{,}38 \cdot 10^{-5}$	1,402
	10^{-2}	$4{,}98 \cdot 10^{-5}$	1,365
	10^{-1}	$8{,}85 \cdot 10^{-5}$	1,322
	10^{-1}	$1{,}36 \cdot 10^{-4}$	1,335
	10^{-1}	$2{,}06 \cdot 10^{-4}$	1,344

Tabelle 5

Die so erreichten maximalen Endwerte der Potentialeinstellung (ε_h=1,344 Volt, $c_{Mn^{2+}} = 10^{-1}$ mol/l; ε_h = 1,402 V, $c_{Mn^{2+}} = 10^{-3}$ mol/l) zeigten dann die erwartete Abhängigkeit von - 29 mV/pMn.
Die in diesem Elektrolyten gemessenen Oxydationsgrade des Oxids nahmen bei einer konstanten Mn^{2+}-Konzentration mit steigendem und in der beschriebenen Weise eingestellten Redoxpotential ab. In dem an Mn^{2+}-Ionen 10^{-1} molaren Elektrolyten führte die Einstellung des Oxydationsgrades zu Werten im Bereich von $1{,}94 \leqslant n \leqslant 1{,}98$. Von der Ausbildung eines Gleichgewichtsoxids kann daher bei diesen Versuchen nur bedingt gesprochen werden.
In Abb. 15 ist das Potential ε_h gegen das Verhältnis der Konzentrationen $c_{Mn^{3+}}/c_{Mn^{2+}}$ aufgetragen. Der Anstieg der durch die Meßpunkte gelegten Geraden besitzt den aus der Nernstschen Gleichung

$$\varepsilon_h = \varepsilon_o + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Mn^{3+}}}{a_{Mn^{2+}}} \qquad 45$$

folgenden Wert von 58 mV (20° C).
Berücksichtigt man die Unsicherheit des von Grube und Huberich (36) mit 1,511 V und von Vetter und Manecke (37) mit 1,488 V angegebenen Normalpotentials des Mn^{3+}/Mn^{2+} -

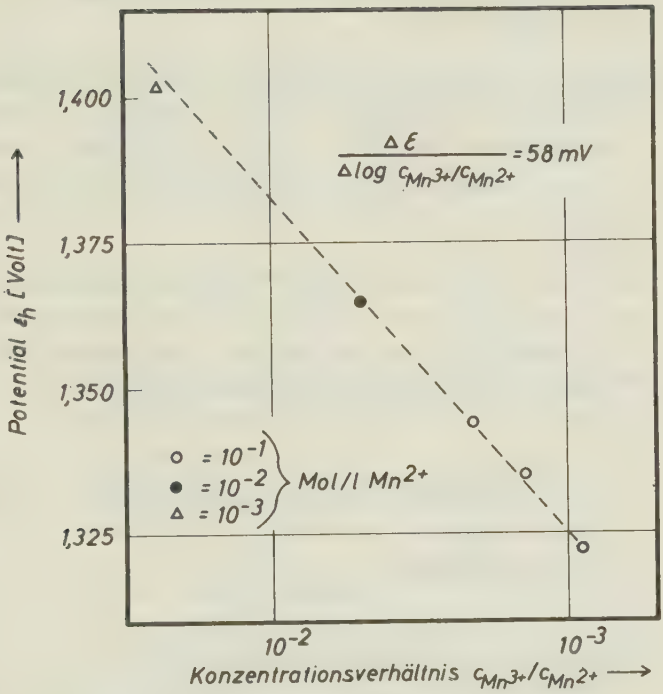

Abb. 15 Die Abhängigkeit des eingestellten Redoxpotentials vom Konzentrationsverhältnis $c_{Mn^{3+}}/c_{Mn^{2+}}$ in 1 m $HClO_4$

Redoxgleichgewichtes und die Schwierigkeit der Abschätzung von Aktivitätskoeffizienten im betrachteten Konzentrationsbereich, so gelangt man zu einer befriedigenden Übereinstimmung von gemessenen und berechneten ε_h-Werten. Der Fehler der Konzentrationsbestimmung der Mn^{3+}-Ionen kann aus dem Fehler des Analysenverfahrens abgeschätzt werden und beträgt im ungünstigsten Fall etwa $\pm$ 10%.
Die Meßergebnisse enthalten gleichzeitig eine Bestätigung der Elektronenleitfähigkeit des Oxids.

4.5 Die Untersuchung der zur Einstellung eines Gleichgewichtsoxids führenden Diffusion im γ - Mangandioxid

Als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt bei der Einstellung eines Gleichgewichtsoxids ist die Diffusion von H^+-Ionen in der Oxidphase anzusehen (9, 13, 17, 38-44). Die Ermittlung eines diesen Vorgang beschreibenden Diffusionskoeffizienten folgt einem von Dünwald und Wagner (45, 46) angegebenen Verfahren.
Zur Beschreibung der Diffusion einer Substanz aus einer von 2 Ebenen senkrecht zur x-Achse begrenzten Platte, die parallel zur x-Achse von undurchlässigen Oberflächen abgeschlossen wird, setzt man als allgemeinste Lösung der Diffusionsgleichung $\partial c/\partial t = D\, \partial^2 c/\partial x^2$ die Gleichung

$$c = \sum_{m=1}^{\infty} (A_m \sin\lambda_m x + B_m \cos\lambda_m x)\, \exp(-\lambda_m^2 Dt) \qquad 46$$

an. Mit den Randbedingungen

$c = c_o$ für $0 < x < h$ zur Zeit $t=0$ und
$c = o$ für $x = 0$ zur Zeit $t > 0$
$x = h$

(c=Konzentration der diffundierenden Substanz in der Platte, h=Ausdehnung der Platte längs der x-Achse)

erhält man für die Abhängigkeit der Konzentration in der Platte von t und x

$$c = \frac{4c_o}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} \sin\frac{(2n+1)\pi}{h} x\, \exp\left\{-\left[\frac{(2n+1)\pi}{h}\right]^2 Dt\right\} \qquad 47$$

Für die Diffusion einer Substanz in die Platte hinein und die Randbedingungen $c=0$ für $0<x<h$ zur Zeit $t=0$ und $c=c_o$ für $x=0$; $x=h$ zur Zeit $t>0$ erhält man entsprechend

$$c = c_o \left(1 - \frac{4}{\pi}\right) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} \sin \frac{(2n+1)\pi}{h} x \exp \left\{ - \left[\frac{(2n+1)\pi}{h} \right]^2 Dt \right\} \qquad 48$$

$$n = 0, 1, 2, \ldots$$

Aus der Bestimmung der gesamten in der Platte enthaltenen Menge der diffundierenden Substanz erhält man eine durchschnittliche Konzentration

$$\bar{c} = \frac{1}{h} \int_o^h c \, dx \qquad 49$$

Nach Ausführung der Integration ergibt sich für die Diffusion aus der Platte heraus

$$\bar{c} = \frac{8 c_o}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left\{ - \left[\frac{(2n+1)\pi}{h} \right]^2 Dt \right\} \qquad 50$$

und für die Diffusion in die Platte hinein

$$\bar{c} = c_o \left(1 - \frac{8}{\pi^2}\right) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left\{ - \left[\frac{(2n+1)\pi}{h} \right]^2 Dt \right\} \qquad 51$$

Nach Verschiebung der Randbedingungen auf der Konzentrationsskala lautet der Ausdruck für die relative Konzentrationsänderung in der Platte in beiden Fällen

$$\frac{\bar{c} - c_{Ende}}{c_{Anfang} - c_{Ende}} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left\{ - \left[\frac{(2n+1)\pi}{h} \right]^2 Dt \right\} \qquad 52$$

Für genügend lange Zeiten kann die Reihe nach dem ersten Glied abgebrochen werden, und man erhält nach Logarithmieren

$$\log \frac{\bar{c} - c_E}{c_A - c_E} \simeq \text{const} - \frac{t}{2{,}303\tau} \quad \text{mit } \tau = \frac{h^2}{\pi^2 D} \qquad 53$$

Das Modell der Platte kann auf die Oxidelektrode übertragen werden, da der Radius des die Elektrode bildenden Pt-Zylinders groß gegen die Dicke der Oxidschicht ist.

Auch die Randeffekte sind zu vernachlässigen.
Ausgehend von einem Oxid mit dem homogenen Oxydationsgrad n_A stellt sich in einem gegebenen Elektrolyten ein Gleichgewichtsoxydationsgrad $n_E \neq n_A$ ein. Der zeitliche Verlauf der Einstellung wurde durch Bestimmung des mittleren Oxydationsgrades $\bar{n}$ in Abhängigkeit von der Dauer der Einstellung ermittelt. Unter der Voraussetzung, daß sich an der Phasengrenze Oxid/Elektrolyt das Gleichgewichtsoxid n_E spätestens dann eingestellt hat, wenn die Auswertung nach Gleichung 53 möglich wird, erhält man

$$\log \frac{n_E - \bar{n}}{n_E - n_A} \simeq \text{const} - \frac{t}{2{,}3\tau} \qquad 54$$

Die Konzentration an H^+-Ionen im Oxid $MnO_{2n-2}(OH)_{4-2n}$ ist proportional 4-2n. Bei der Auswertung der Messungen nach Gleichung 54 muß für h die doppelte Schichtdicke des Oxids eingesetzt werden. Die Meßergebnisse von 2 Versuchsreihen sind in Abb. 16 nach Gleichung 54 aufgetragen. Aus dem Anstieg im linearen Bereich der durch die Meßpunkte gelegten Kurven wurden die zugehörigen Diffusionskoeffizienten ermittelt.
Unter der Voraussetzung eines im überstrichenen n-Bereich konstanten Diffusionskoeffizienten ergibt die Auswertung der oberen Kurve (n_E=1,874, Schichtdicke: $4 \cdot 10^{-5}$cm) einen Wert $D \simeq 5 \cdot 10^{-14}$ cm^2/s, die der unteren Kurve (n_E=1,723, Schichtdicke: $3 \cdot 10^{-5}$cm) einen Wert $D \simeq 1 \cdot 10^{-14} cm^2/s$ (20° C). Da sich experimentelle Fehler in gleicher Richtung auswirken sollten, beschreibt der Unterschied in den ermittelten D-Werten qualitativ die längeren Einstellzeiten bei den im alkalischen Bereich gemessenen niedrigen Oxydationsgraden. Die aus den angegebenen Diffusionskoeffizienten nach $t=d^2/2D$ abschätzbaren Einstellzeiten für das Gleichgewichtsoxid ergeben zu kleine, wenn auch in der richtigen Größenordnung liegende Zeiten ($\sim$5 bzw. $\sim$12 h). Zur Korrektur wäre eine höhere Dichte des elektrolytisch abgeschiedenen Oxids anzunehmen. Zur Berechnung der Schichtdicke ist die geometrische Oberfläche der Oxidelektrode verwendet worden. Nach Schmier (47), Amlie und Tvarusko (48) und anderen Auto-

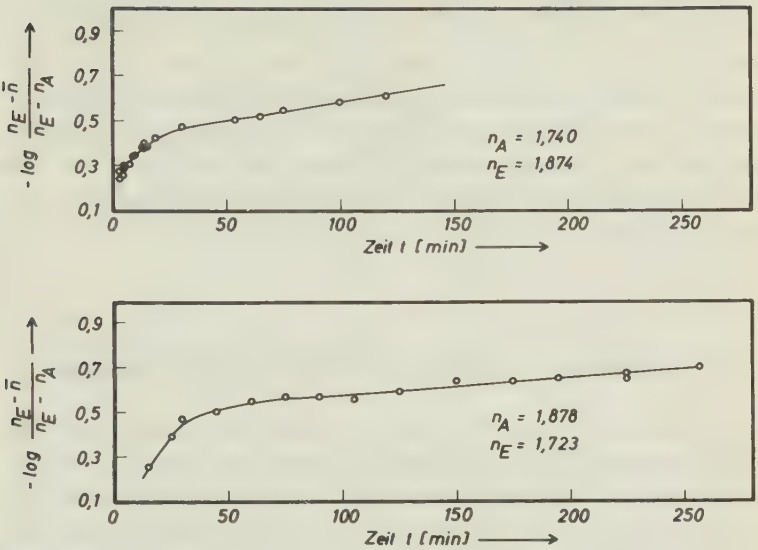

Abb. 16 Die Ermittlung eines Diffusionskoeffizienten nach Gleichung 54 aus der zeitlichen Einstellung eines Gleichgewichtsoxids in 2 verschiedenen Elektrolyten:
obere Kurve: pH = 5,08 $c_{Mn^{2+}} = 10^{-4}$ mol/l
untere Kurve: pH = 7,7 $c_{Mn^{2+}} = 10^{-4}$ mol/l

ren (49, 50) ist bei Elektrolytbraunstein mit einer Oberfläche von etwa 30 m^2/g zu rechnen. Unter Verwendung der aus diesem Wert folgenden Schichtdicke des Oxids ergibt sich für den Diffusionskoeffizienten ein Wert von $D \simeq 10^{-16}$ cm^2/s bzw. $D \simeq 10^{-17}$ cm^2/s. Scott (17) nimmt zur Berechnung von Potential-Zeit-Kurven, wie sie während der Entladung und der anschließenden Erholung von Trockenzellen gemessen werden, willkürlich $D = 1{,}2 \cdot 10^{-18}$ cm^2/s an. Wie Abb. 7 zeigt, kann mit einer linearen Zunahme der Oberfläche mit der abgeschiedenen Oxidmenge nicht gerechnet werden. Brouillet, Grund, Jolas und Mellet (51) beschreiben die Diffusionsvorgänge bei der Reduktion bzw. Oxydation einer

Dispersion von γ- Mangandioxid in analoger Weise und geben als Ergebnis $\sqrt{D}/S=1,5\cdot10^{-3}s^{-1/2}$ an, wobei S die unbekannte Dicke der als Plättchen angenommenen Oxid-Partikeln ist. In einer früheren Arbeit (44) erhalten die gleichen Autoren aus galvanostatischen und potentiostatischen Einschaltmessungen an γ- Mangandioxidelektroden für den Diffusionskoeffizienten $D=o,4\text{-}1,6\cdot10^{-11}\sigma^{-2}$ cm^2/s, mit dem Oberflächenfaktor $\sigma>1$. Dieser Wert unterscheidet sich von dem oben angegebenen Werten um wenigstens 2 Zehnerpotenzen.

4.6 Diskussion eines Löslichkeitsproduktes $P_2(n)$

Mit Gleichung 35 wurde das Löslichkeitsprodukt eines Manganoxids der mittleren Wertigkeit 2 n in Bezug auf eine im Elektrolyten existenzfähige beliebige Manganionenart der Wertigkeit $z\neq2n$ definiert. Für 2-wertige Manganionen erhält man aus Gleichung 36 nach Einführung des Dissoziationsproduktes des Wassers P_{H_2O}

$$P_2(n) = \frac{a_{Mn^{2+}}}{a_{H^+}^2} P_{H_2O}^2 = f(n) \qquad 55$$

Danach ist $P_2(n)$ für einen gegebenen konstanten Wert von n eine Konstante. In Abb. 17 sind für verschiedene konstante Oxydationsgrade die zueinandergehörenden pH-Werte und Mn^{2+}-Konzentrationen des pH-Bereiches 3,6 - 6,6 aufgetragen. Die Neigung der Kurven weicht deutlich von dem nach Gleichung 55 zu erwartenden Wert 1/2 ab. Gestrichelte Gerade mit der theoretischen Neigung 1/2 sind zum Vergleich eingezeichnet. Sie verbinden gleichzeitig die zu den pH-Werten 3,66 und 4,14 gehörenden Punkte und stellen so den Anschluß zum ε_h-n-Diagramm der Abb. 4 her, in dem der Abstand der zu diesen beiden pH-Werten gehörenden Kurven mit 62 mV/pH dem aus Gleichung 8 folgenden Wert von 58 mV/pH für konstantes n recht nahe kommt. Zur Erklärung dieser im alkalischen Bereich noch stärker hervortretenden Abweichung soll die in Kap. 4.2.2 bei der Auswertung der Abhängigkeit des Oxidelektrodenpotentials vom pH-Wert bei konstanter

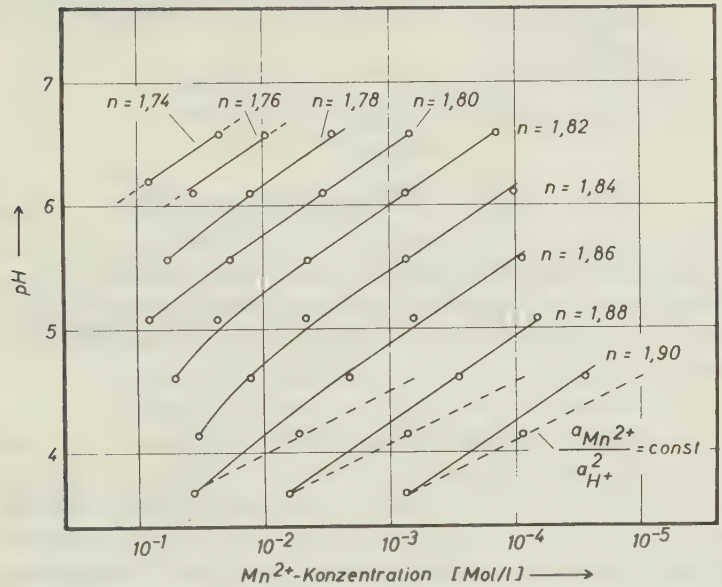

Abb. 17 Beziehung zwischen den Sättigungskonzentrationen der H^+ - und Mn^{2+} - Ionen für Manganoxide mit verschiedenen Oxydationsgraden n (Acetatpuffer pH-Bereich 3,6 - 6,6)

Mn^{2+}-Konzentration eingeführte Annahme eines Oberflächenoxids mit $n_0 > n$ (gemessen) herangezogen werden. Verschiebt man die zu einem $pH > 4,14$ gehörenden ε_h-n-Kurven der Abb. 4 zu kleineren n-Werten (Oxid im Inneren der festen Phase), so bedeutet diese Verschiebung in Abb. 17 eine Verkleinerung der zu einem bestimmten pH-Wert gehörenden Mn^{2+}-Konzentration, d.h. eine Änderung in der erforderlichen Richtung.

4.7 Berechnung und Darstellung der freien Reaktionsenthalpie ΔG(n) als Funktion des Oxydationsgrades n

Die freie Reaktionsenthalpie ΔG(n) der Reaktion

$$Mn + 2H_2O \longrightarrow \gamma\text{-}\ MnO_{2n-2}(OH)_{4-2n} + nH_2 \qquad 56$$

läßt sich aus Gleichung 16 nach Einsetzen von $d\Delta G(n)/dn$ aus Gleichung 8 mit den experimentell gemessenen Werten für das Elektrodenpotential ε_h und den Oxydationsgrad n berechnen:

$$\Delta G(n) = (2n-2)F\varepsilon_h - 2nF\varepsilon_H + 2F\varepsilon_{Mn} \qquad 57$$

ε_H ist das Potential der Wasserstoffelektrode in gleicher Lösung $\varepsilon_H=(RT/F)\ln a_{H^+}$, ε_{Mn} das Potential der Mn-Elektrode gegen die 2-wertigen Manganionen $\varepsilon_{Mn}=\varepsilon_{o,Mn^{2+}} + (RT/2F)\ln a_{Mn^{2+}}$
Die freie Bildungsenthalpie $\Delta G_o(n)$ des γ- Mangandioxids aus den Elementen nach

$$Mn + O_2 + (2-n)H_2 \longrightarrow \gamma\text{-}MnO_{2n-2}(OH)_{4-2n} \qquad 58$$

erhält man durch Addition der zweifachen freien Bildungsenthalpie des flüssigen Wassers bei 20° C aus den Elementen

$$\Delta G_{oH_2O_{fl}} = -56{,}9 \text{ kcal/mol} .$$

Gleichung 57 kann auch aus der Elektrodenreaktion 29 abgeleitet werden. Ist n der eingestellte Gleichgewichtsoxydationsgrad, so kann die Elektrodenreaktion reversibel geführt werden. Gegen die Wasserstoffelektrode (1 atm) im gleichen Elektrolyten geschaltet, ergibt sich die reversible Zellreaktion

$$Mn^{2+} + (n+m)H_2O \longrightarrow MnO_n \cdot mH_2O + 2H^+ + (n-1)H_2 \qquad 59$$

mit der freien Reaktionsenthalpie $\Delta G=(2n-2)F(\varepsilon_h-\varepsilon_H)$.
ΔG setzt sich additiv zusammen:

$$\Delta G = \Delta G_o(n) - (n+m)\Delta G_{o,H_2O} - 2F(\varepsilon_{Mn}-\varepsilon_H) =$$

$$= \Delta G(n)-2F(\varepsilon_{Mn}-\varepsilon_H) \qquad 60$$

Hieraus folgt Gleichung 57.
Der Berechnung der freien Bildungsenthalpie des Oxids $MnO_n \cdot mH_2O$ liegt die Annahme eines sich aus der Formel $MnO_{2n-2}(OH)_{4-2n} = MnO_n \cdot (2-n)H_2O$ ergebenden Wassergehaltes des Oxids von $m(n)=2-n$ zugrunde. Eine beliebige Funktion $m(n)$ ist über die Definition von $\Delta G(n)$ miterfaßt.
In Tab. 6 sind die nach Gleichung 57 berechneten Werte von $\Delta G(n)$ zusammen mit den gemessenen ε_h- und n-Werten und den zugehörigen Elektrolytzusammensetzungen angeführt. Für das Normalpotential der Mn/Mn^{2+}-Elektrode wurde ein Wert von $\varepsilon_{o,Mn^{2+}} = -1{,}18$ V eingesetzt (52). Für die Aktivitätskoeffizienten der Mn^{2+}-Ionen wurden bei konstanten ionalen Konzentrationen konstante Werte angenommen, und zwar im pH-Bereich 3,6 - 6,9 (I=0,6 mol/l) $f_{Mn^{2+}} = 0{,}2$; im pH-Bereich 7,5 - 8,2 (I=0,09 mol/l) $f_{Mn^{2+}} = 0{,}4$ und in 0,1 m $HClO_4$ (I=0,13 mol/l) $f_{Mn^{2+}} = 0{,}6$ (24).

pH	$-\log c_{Mn^{2+}}$	ε_h(Volt)	n	$\Delta G(n)$ (kcal/mol)
1,1	2	1,295	1,931	+3,63
	3	1,328	1,947	+4,73
	4	1,358	1,964	+5,82
	5	1,389	1,980	+6,94
3,66	1	0,928	1,845	-2,47
	1,5	0,954	1,865	-1,05
	2	0,971	1,878	-0,40
	2,5	0,988	1,887	+0,18
	3	1,003	1,898	+0,75
	3,5	1,018	1,905	+1,09
	4	1,034	1,920	+1,96
	5	1,061	1,934	+2,58
4,14	1	0,870	1,825	-3,38
	1,5	0,896	1,838	-2,36
	2	0,912	1,854	-1,57
	2,5	0,926	1,864	-1,16
	3	0,943	1,878	-0,38
	3,5	0,960	1,886	+0,08
	4	0,975	1,899	+0,75
	4,5	0,990	1,907	+1,16
	5	1,000	1,918	+1,54
4,60	1	0,807	1,809	-4,31
	1,5	0,829	1,827	-3,31
	2	0,849	1,841	-2,44
	2,5	0,866	1,857	-1,62
	3	0,883	1,867	-1,08
	3,5	0,899	1,878	-0,51
	4	0,914	1,888	-0,04
	4,5	0,929	1,900	+0,56
	5	0,942	1,911	+1,06
5,08	1	0,742	1,795	-5,09
	1,5	0,764	1,815	-3,99
	2	0,785	1,830	-3,11
	2,5	0,800	1,843	-2,54
	3	0,819	1,853	-1,97
	3,5	0,833	1,864	-1,52
	4	0,851	1,874	-0,94
	4,5	0,867	1,887	-0,27
	5	0,882	1,896	+0,17

Tabelle 6

Tabelle 6 (Fortsetzung)

pH	$-\log c_{Mn^{2+}}$	ε_h (Volt)	n	$\Delta G(n)$ (kcal/mol)
5,56	1	0,676	1,768	-6,46
	1,5	0,700	1,791	-5,19
	2	0,716	1,807	-4,50
	2,5	0,738	1,826	-3,43
	3	0,755	1,836	-2,96
	3,5	0,773	1,845	-2,48
	4	0,789	1,862	-1,65
	4,5	0,804	1,867	-1,46
6,10	1	0,601	1,730	-8,23
	1,5	0,624	1,765	-6,52
	2	0,644	1,786	-5,54
	2,5	0,663	1,800	-4,85
	3	0,681	1,817	-4,05
	3,5	0,700	1,827	-3,51
	4	0,716	1,838	-3,03
6,58	1	0,535	1,682	-10,24
	1,5	0,559	1,731	-8,05
	2	0,582	1,758	-6,74
	2,5	0,598	1,777	-5,99
	3	0,618	1,799	-4,94
	3,5	0,637	1,809	-4,42
	4	0,652	1,823	-3,87
6,90	2	0,536	1,744	-7,45
	2,5	0,554	1,769	-6,39
	3	0,575	1,789	-5,42
	3,5	0,592	1,803	-4,83
7,52	3	0,464	1,662	-11,12
	3,5	0,486	1,700	-9,51
	4	0,503	1,735	-8,11
	4,5	0,522	1,768	-6,66
7,88	4	0,453	1,710	-9,18
	4,5	0,473	1,741	-7,86
8,24	4	0,401	1,653	-11,55
	4,5	0,422	1,702	-9,57

Tabelle 6

In Abb. 18 sind die aus den experimentellen Ergebnissen berechneten Werte für die freie Reaktionsenthalpie $\Delta G(n)$ gegen den Oxydationsgrad n aufgetragen. Zum Vergleich sind einige der von Vetter und Jaeger (2) angegebenen Ergebnisse mit eingetragen worden.
Aus Messungen von Brouillet, Grund und Jolas (53, 54) und Gabano und Mitarbeitern (31) ergibt sich ein zusätzlicher Wassergehalt des Oxids, dessen Formel dann mit $MnO_n \cdot (2-n)H_2O \cdot m^* H_2O$ angegeben werden kann. Ist m^* eine Konstante oder ebenfalls eine Funktion des Oxydationsgrades, so führt die Einbeziehung dieses zusätzlichen Wassergehaltes in die Rechnungen zu einer Vergrößerung der freien Bildungsenthalpie $\Delta G_o(n)$ um den Betrag $m^* \Delta G_{o,H_2Ofl}$. Die sich aus der Annahme m(n)=2-n ergebenden Werte für die freie Bildungsenthalpie sind in Abb. 18 ebenfalls angegeben.

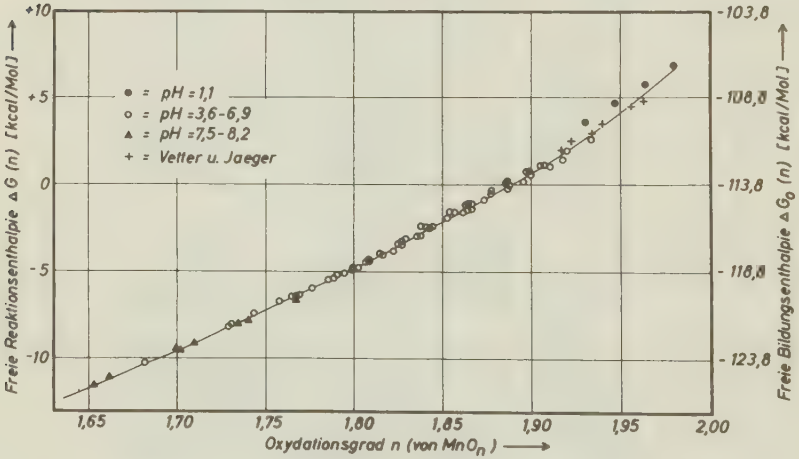

Abb. 18 Die freie Reaktionsenthalpie $\Delta G(n)$ und die freie Bildungsenthalpie $\Delta G_o(n)$ des γ-$MnO_n \cdot (2-n)H_2O$ als Funktion des Oxydationsgrades n aus elektrochemischen Messungen im pH-Bereich 1,1 - 8,2

5. Zusammenfassung

Der in der allgemeinen Theorie zur Thermodynamik von Oxidelektroden von Vetter (1) behandelte Spezialfall eines mit dem Elektrolyten im Gleichgewicht befindlichen elektronenleitenden Oxids mit kontinuierlich veränderlichem Oxydationsgrad auf einem Fremdmetall wurde am Beispiel des γ- Mangandioxids geprüft. Im Unterschied zur Nomenklatur von Gattow und Glemser (8) wird der elektrolytisch abgeschiedene Braunstein allgemein als γ-Mangandioxid bezeichnet. Mit dem in der vorliegenden Arbeit verwendeten Oxydationsgrad n läßt sich das Oxid durch die Formel $MnO_n \cdot mH_2O = MnO_n(2-n)H_2O = MnO_{2n-2}(OH)_{4-2n}$ beschreiben.
Vosburgh (55,56), Cahoon (57), Neumann und v.Roda (28) und andere Autoren (40 - 42) betrachten zur theoretischen Beschreibung des Potentials einer Mangandioxidelektrode ein Oxid der allgemeinen Zusammensetzung $MnO_n \cdot mH_2O$ als homogene feste Lösung von 3- und 4-wertigen Manganoxiden (MnOOH oder Mn_2O_3 und MnO_2). Dieser Ansatz ist als Spezialfall im Sinne einer Beschränkung auf die Wertigkeiten 3 und 4 in der Theorie von Vetter (2) enthalten, die beliebige Wertigkeiten im Oxid zuläßt und z.B. auch eine homogene feste Lösung von $Mn(OH)_2$ und MnO_2 miterfaßt.
Für die Abhängigkeit des Potentials der Mangandioxidelektrode von der H^+- und Mn^{2+}-Aktivität im Elektrolyten und vom Oxydationsgrad n des Oxids folgt aus der Theorie, daß nur 2 der 3 Größen unabhängig voneinander wählbar sind, worauf auch Neumann und v.Roda (28) hinweisen. In der vorliegenden Arbeit wurde die Zusammensetzung des Elektrolyten (a_{H^+}, $a_{Mn^{2+}}$) vorgegeben und der dadurch eindeutig festgelegte Oxydationsgrad n zusammen mit dem Potential experimentell bestimmt. Die Ergebnisse der Messungen werden im folgenden zusammengefaßt:

1. Die Einstellung des Oxydationsgrades n und des Potentials ε_n in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Elektrolyten führte unabhängig von der Wahl des Ausgangszustandes ($n < n_{Gl}$ oder $n > n_{Gl}$) bei gegebenem Elektrolyten

zu den gleichen Werten, die damit ein Gleichgewichtsoxid charakterisieren. Eine Erhöhung des Oxydationsgrades des Oxids bedeutet eine Abgabe von $Mn(OH)_2$ an den Elektrolyten, eine Erniedrigung eine Aufnahme von $Mn(OH)_2$ aus dem Elektrolyten.

2. Beim pH-Wert 1,1 (0,1 m $HClO_4$) konnte der Oxydationsgrad in einem Bereich von $1{,}93 \leqslant n \leqslant 1{,}98$, im pH-Gebiet 3,6 - 6,9 in einem Bereich bon $1{,}68 \leqslant n \leqslant 1{,}934$ reversibel variiert werden. Für einen konstanten Wert des Oxydationsgrades folgt aus Gleichung 8: $\varepsilon_h = (1/2F)d\Delta G(n)/dn + (RT/F)\ln a_{H^+}$ eine pH-Abhängigkeit des Potentials von 58 mV/pH (20° C). Diese Abhängigkeit ist in Übereinstimmung mit Messungen von Vetter und Jaeger (2) nur im pH-Bereich 3,6 - 4,1 gefunden worden. Oberhalb des pH 4,1 wurde eine Abhängigkeit von $\geqslant 80$ mV/pH gefunden, die mit der Annahme eines Oberflächenoxids gedeutet wird. Der experimentell bestimmte mittlere Oxydationsgrad würde danach von dem Oxydationsgrad des im Inneren der festen Phase befindlichen potentialbestimmenden Oxids abweichen. Die Potentialeinstellung an Gleichgewichtsoxiden in verschiedenen zum gleichen Oxydationsgrad gehörenden Elektrolyten, die gegeneinander ausgetauscht wurden, bestätigte die gefundene Abhängigkeit des Potentials vom pH-Wert. Die Oberfläche des Oxids wurde nicht quantitativ bestimmt. Aus der zeitlichen Potentialeinstellung an Oxidelektroden verschiedener Schichtdicke ergab sich, daß kein linearer Zusammenhang zwischen der Größe der Oberfläche und der abgeschiedenen Oxidmenge besteht. Eine Abhängigkeit des Oxydationsgrades von der Schichtdicke in einem gegebenen Elektrolyten konnte im untersuchten Bereich nicht festgestellt werden.
Im pH-Gebiet 7,5 - 8,2 konnte der Oxydationsgrad in einem Bereich von $1{,}62 \leqslant n \leqslant 1{,}77$ variiert werden. Unabhängig von der Wahl des Ausgangszustandes stellte sich hier nur das Potential ein. Die Einstellung des Oxydationsgrades führte ausgehend von $n < n_{Gl}$ bzw. $n > n_{Gl}$ zu unterschiedlichen Endwerten. Dieses Verhalten wurde mit der von einigen Autoren (29 - 31) im Unterschied zu anderen Ergebnissen (6, 9 - 14) angegebenen unteren Grenze der Phasenbreite des Oxids von $n \simeq 1{,}70$ gedeutet. Die von Werten $n > n_{Gl}$ aus eingestellten

Oxide wurden als Gleichgewichtsoxide betrachtet. Die Einstellung eines Gleichgewichtsoxydationsgrades ausgehend von $n < n_{Gl}$ kann durch eine im Verlauf der Einstellung des niedrigeren Oxydationsgrades erfolgte Reorganisation des Gitters (31) behindert worden sein.

3. Die aus der Theorie folgenden Konzentrationsabhängigkeiten des Oxidelektrodenpotentials können formal der Elektrodenreaktion Gleichung 29 entnommen werden:

$$Mn^{2+} + (n+m)H_2O \rightleftharpoons MnO_n \cdot mH_2O + 2nH^+ + (2n-2)e^-$$

Wenn n der mit einem speziellen Elektrolyten im Gleichgewicht befindliche Oxydationsgrad ist, so gilt in einem differentiell kleinen Konzentrationsbereich da_{H^+} bzw. $da_{Mn^{2+}}$ eine der Elektrodenreaktion 29 entsprechende Nernstsche Gleichung. Die experimentell bestimmte Abhängigkeit des Potentials von der Mn^{2+}-Konzentration bei konstantem pH-Wert ergab im Rahmen der Meßgenauigkeit im untersuchten pH-Bereich (1,1;3,6-8,2) eine quantitative Übereinstimmung mit den sich nach Einsetzung der gemessenen n-Werte aus der Beziehung $(\partial\varepsilon/\partial \ln a_{Mn^{2+}})_{pH} = (-1/n-1)RT/2F$ ergebenden Werten. Die gemessene Abhängigkeit des Potentials vom pH-Wert bei konstanter Mn^{2+}-Konzentration zeigte eine gerichtete Abweichung von den nach $(\partial\varepsilon/\partial \ln a_{H^+})_{a_{Mn^{2+}}} = (n/n-1)RT/F$ berechneten Werten im untersuchten pH-Bereich 3,6 - 8,2. Aus dieser Abweichung wurde auf die Existenz eines Oberflächenoxids mit einem Oxydationsgrad $n_O > n_{gemessen}$ geschlossen. Die Messungen zeigten, daß die Ausbildung eines vollständigen Gleichgewichts zwischen dem Oxid und dem Elektrolyten auch im alkalischen Gebiet erfolgt. In der Literatur angegebene Messungen ergaben nur dann eine Abhängigkeit von etwa 118 mV/pH, wenn in Gegenwart von Mn^{2+}-Ionen gemessen wurde. Bei Abwesenheit von Mn^{2+}-Ionen gemessene Werte liegen im sauren Gebiet zwischen 59 und 160 mV/pH. In alkalischer Lösung ist bei Abwesenheit von Mn^{2+}-Ionen mit einer Änderung des Oxydationsgrades im allgemeinen nicht zu rechnen, und die in der Literatur angegebenen Werte von 60-75 mV/pH haben etwa den aus Gleichung 8 $\varepsilon_h = (1/2F)d\Delta G(n)/dn + (RT/F)\ln a_{H^+}$ folgenden theore-

tischen Wert (s. (2) und die dort zitierte Literatur).

4. Die Experimente zur Prüfung der Ausbildung eines Gleichgewichtsoxides in Gegenwart eines komplizierter gebauten Manganions (MnO_4^-) führten nur zu einer Aufoxydation des Oxids bis zu einem vom pH-Wert unabhängigen Wert von n=1,984 $\pm$ 0,004, der als obere Grenze der Phasenbreite des γ- Mangandioxids angesehen wird.

5. Mit der Vorgabe der Aktivitäten a_{H^+} und $a_{Mn^{2+}}$ des Elektrolyten müssen sich bei der Ausbildung eines vollständigen Gleichgewichts zwischen dem Oxid und dem Elektrolyten neben dem Oxydationsgrad n auch die Aktivitäten aller im Elektrolyten existenzfähigen Manganionen über die zugehörigen Redoxgleichgewichte in Abhängigkeit vom Potential einstellen. In stark sauren Elektrolyten (0,1 m und 1 m $HClO_4$) konnte im Sinne der Einstellung dieses Löslichkeitsgleichgewichtes die Ausbildung des Mn^{3+}/Mn^{2+}-Redoxgleichgewichtes quantitativ erfaßt werden.

6. Die nach allgemeiner Anschauung zur Ausbildung eines Gleichgewichtsoxides führende Diffusion von H^+ und e^- wurde durch die Angabe von Diffusionskoeffizienten beschrieben. Aus der zeitlichen Einstellung des Gleichgewichtsoxydationsgrades wurden Diffusionskoeffizienten von $\simeq 5 \cdot 10^{-14}$ cm^2/s und $\simeq 10^{-14}$ cm^2/s ermittelt, die in Unkenntnis der wahren Oberfläche des untersuchten Oxids als obere Grenzen für den Diffusionskoeffizienten anzusehen sind, und die die unterschiedlichen Einstellzeiten im sauren und alkalischen Bereich qualitativ richtig wiedergeben.

7. Das Verhältnis der einen bestimmten Oxydationsgrad festlegenden Aktivitäten a_{H^+} und $a_{Mn^{2+}}$ in der Lösung kann als Löslichkeitsprodukt des nichtstöchiometrischen Oxids hinsichtlich der mit dem Oxid im Gleichgewicht stehenden Mn^{2+}-Ionen aufgefaßt werden: $P_2(n) = a_{Mn^{2+}} \cdot P^2_{H_2O} / a^2_{H^+} = f(n)$. Die Auftragung zueinandergehörender pH-Werte und Mn^{2+}-Konzentrationen für verschiedene konstante n-Werte läßt nur im pH-Bereich 3,6 - 4,1 die zu erwartende Neigung 1/2 erkennen. Oberhalb des pH 4,1 ergeben sich Geraden mit einer größeren Neigung. Diese Abweichung wurde ebenfalls durch die Annahme eines Oberflächenoxids mit einem Oxyda-

tionsgrad $n_o > n_{gem.}$ gedeutet.

8. Eine Elektrodenreaktion $Mn^{2+}+2H_2O \rightleftharpoons MnO_2+4H^++2e^-$ ist allgemein nur irreversibel möglich, da das Verhältnis der Aktivitäten a_{H^+} und $a_{Mn^{2+}}$ durch die Vorgabe des Oxydationsgrades n=2 festgelegt ist. Eine aus dieser Elektrodenreaktion formal ableitbare Nernstsche Gleichung ist daher zur Ermittlung thermodynamischer Größen ungeeignet. Die freie Reaktionsenthalpie $\Delta G(n)$ des Oxids $MnO_n \cdot mH_2O$ wurde aus den elektrochemischen Messungen nach Gleichung 57 $\Delta G(n)=(2n-2)F\varepsilon_h-2nF\varepsilon_H+2F\varepsilon_{Mn}$ berechnet und gegen den Oxydationsgrad n aufgetragen. Die freie Bildungsenthalpie $\Delta G_o(n)$ des Oxids aus den Elementen wurde mit der Annahme m=2-n berechnet.

Die genauere Interpretation einiger von der Theorie abweichender Meßergebnisse erfordert die Entwicklung einer Untersuchungsmethode für das an der Oberfläche der Elektrode befindliche Oxid und darüberhinaus die Bestimmung der wahren Oberfläche des Oxids in der vorliegenden Form.

6. Literaturverzeichnis

(1) K.J.Vetter Z. Elektrochem. 66, 577 (1962)

(2) K.J.Vetter, N.Jaeger Electrochim. Acta 11, 401 (1966)

(3) A.M.Byström Acta chem. scand. 3, 163 (1949)

(4) H.F. McMurdie Trans. electrochem. Soc. 86, 313 (1944)

(5) W.F.Cole, A.D.Wadsley, A.Walkley Trans. electrochem. Soc. 92, 133 (1947)

(6) K.Neumann, W.Fink Z. Elektrochem. 62, 114 (1958)

(7) P.M.De Wolff Acta cryst. 12, 341 (1959)

(8) G.Gattow, O.Glemser Z.anorg. allg. Chem. 309, 20 (1961)

(9) W.Feitknecht, H.R.Oswald, U.Feitknecht-Steinmann Helv. chim. Acta 43, 1947 (1960)

(10) H.Bode Angew.Chem. 73, 553 (1961)

(11) H.Bode, A.Schmier, D.Berndt Z.Elektrochem. 66, 586 (1962)

(12) A.Kozawa, J.F.Yeager J. electrochem. Soc. 112, 959 (1965)

(13) A.Kozawa, R.A.Powers J. electrochem. Soc. 113, 870 (1966)

(14) D.Boden, C.J.Venuto, D.Wisler, R.B.Wylie J. electrochem. Soc. 114, 415 (1967)

(15) J.Brenet Proc. of the 8th Meeting of the CITCE, Madrid 1956, S.394

(16) R.Glicksman, C.K.Morehouse J. electrochem. Soc. 103, 149 (1956)

(17) A.B.Scott J. electrochem. Soc. 107, 941 (1960)

(18) C.Drotschmann Batterien 18, 681 (1964)

(19) C.Drotschmann Batterien 18, 721 (1965)

(20) J.N.Das Z.Physik 151, 345 (1958)

(21) V.G.Bhide, R.H.Dani Physica 27, 821 (1961)

(22) Untersuchungen im Zentrallaboratorium der Varta AG, Frankfurt a.M.
siehe K.J.Vetter, N.Jaeger Electrochim.Acta 11, 401 (1966)

(23) K.Schwabe pH-Meßtechnik, 3. Aufl., Leipzig 1963

(24) J.D'Ans, E.Lax Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Berlin 1949

(25) Serullas Anal. Chimie Physique (2) 46, 297 (1831)

(26) J.J.Lingane, R.Karplus Anal. Chem. 18, 191 (1946)

(27) A.Kozawa, W.C.Vosburgh J. electrochem. Soc. 105, 235 (1958)

(28) K.Neumann, E.v.Roda Ber. Bunsenges. phys.Chem. 69, 347 (1965)

(29) O.Glemser, G.Gattow, H.Meisiek Z.anorg. allg. Chem. 309, 1 (1961)

(30) G.S.Bell, R.Huber J. electrochem. Soc. 111, 1 (1964)

(31) J.P.Gabano, B.Morignat, E.Fialdes, B.Emery, J.F. Laurent Z. physik. Chem. N.F. 46, 359 (1965)

(32) H.Bode, A.Schmier, Chem. Ingr. Techn. 38, 651 (1966)

(33) O.Glemser Ber. dtsch. chem. Ges. (B) 72, 1879 (1939)

(34) J.P.Gabano, J.P.Brenet Z. Elektrochem. 63, 453 (1959)

(35) J.P.Brenet, A.Grund C. r. hebd. Séanc. Acad. Sci. Paris 242, 2343 (1956)

(36) G.Grube, H.Huberich Z. Elektrochem. 29, 8 (1923)

(37) K.J.Vetter, G.Manecke Z. physik. Chem. 195, 270 (1950)

(38) J.J.Coleman Trans. electrochem. Soc. 90, 545 (1946)

(39) D.T.Ferrell jr., W.C.Vosburgh J.electrochem. Soc. 98, 334 (1951)

(40) S.Yoshizawa, W.C.Vosburgh J. electrochem. Soc. 104, 399 (1957)

(41) W.C.Vosburgh J.electrochem. Soc. 106, 839 (1959)

(42) A.Kozawa J. electrochem. Soc. 106, 79 (1959)

(43) F.Kornfeil J. electrochem. Soc. 109, 349 (1962)

(44) P.Brouillet, A.Grund, F.Jolas, R.Mellet C. r. hebd. Séanc. Acad. Sci. Paris 257, 3390 (1963)

(45) H.Dünwald, C.Wagner Z. physik. Chem. B 24, 53 (1934)

(46) W.Jost Diffusion New York 1960, S.35

(47) private Mitteilung von Herrn Dr.Schmier, Varta AG

(48) R.F.Amlie, A.Tvarusko J. electrochem. Soc. 111, 496 (1964)

(49) N.C.Cahoon, M.P.Korver J. electrochem. Soc. 109, 1 (1962)

(50) J.P.Gabano, P.Etienne, J.F.Laurent Electrochim. Acta 10, 947 (1965)

(51) P.Brouillet, A.Grund, F.Jolas, R.Mellet C. r. hebd. Séanc. Acad. Sci. Paris 261, 3392 (1965)

(52) W.M.Latimer, Oxydation Potentials 2nd ed. Prentice-Hall 1952

(53) P.Brouillet, A.Grund, F.Jolas C. r. hebd. Séanc. Acad. Sci. Paris 257, 3166 (1963)

(54) private Mitteilung von Herrn Dr.A.Grund Les Piles Wonder, Saint-Ouen, Frankreich

(55) R.S.Johnson, W.C.Vosburgh J. electrochem. Soc. 99, 317 (1952)

(56) R.S.Johnson, W.C.Vosburgh J. electrochem. Soc. 100, 471 (1953)

(57) N.C.Cahoon Trans. electrochem. Soc. 68, 177 (1935)

Lebenslauf

Am 29.September 1936 wurde ich in Breslau als Sohn des Architekten Albrecht Jaeger und der Bildhauerin Inge Jaeger-Uhthoff geboren.
Die Grundschule habe ich von 1943 bis 1951 besucht, zunächst in Breslau, nach Kriegsende in Wismar und Schwerin/Mecklbg.. Nach dem Besuch der Oberschule in Schwerin habe ich 1955 die Reifeprüfung abgelegt und im gleichen Jahr ein Chemie-Studium an der Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald begonnen, das ich ab SS 1958 an der Freien Universität Berlin fortgeführt habe. Im Mai 1959 habe ich die Vorprüfung zur Diplomprüfung und im Dezember 1963 die Hauptdiplomprüfung bestanden. Meine Diplomarbeit habe ich unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. K. J. Vetter im Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft über das Thema "Untersuchungen über die Abhängigkeit des Oxydationsgrades des γ- Mangandioxids von dem pH-Wert und der Manganionenkonzentration des Elektrolyten" von 1961 - 1963 ausgeführt. Mit den Arbeiten an der vorliegenden Dissertation habe ich Anfang 1964 im Institut für physikalische Chemie der Freien Universität Berlin begonnen. Seit Frühjahr 1964 bin ich als Assistent von Herrn Prof. Dr. K. J. Vetter am Lehrstuhl für physikalische Chemie der Freien Universität Berlin tätig.